

特開平11-38623

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.⁹
 G 0 3 F 7/039
 7/004
 H 0 1 L 21/027
 // C 0 8 L 25/18

識別記号

6 0 1
 5 0 3

F I

G 0 3 F 7/039 6 0 1
 7/004 5 0 3 A
 C 0 8 L 25/18
 H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 70 頁)

(21) 出願番号 特願平9-190132

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月15日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 上西 一也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
 真フイルム株式会社内

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
 真フイルム株式会社内

(72) 発明者 坂口 新治

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
 真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物及びそれを用いるパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 遠紫外光、エキシマレーザー光などの短波長光源の使用に対して感度、解像力、パターンプロファイル、寸法安定性などの必要特性、とりわけ粗密依存性とフォーカス許容性の優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 酸分解性基で保護された繰り返し構造単位として①アセタール基で保護された繰り返し構造単位及び②アルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシカルボニルメトキシ基で保護された繰り返し構造単位の双方を含む樹脂及び (B) 特定構造のトリフェニルスルホニウム塩又はジフェニルヨードニウム塩を含むことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィロセスやその他のフォトグラフィケーションプロセスに関するものである。さらに詳しくは、エキシマレーザーを含む遠紫外光領域を使用して高精細化したパターンを形成しうるボジ型フォトレジスト組成物とそれによるフォトグラフィケーション工程に関するものである。

【0002】

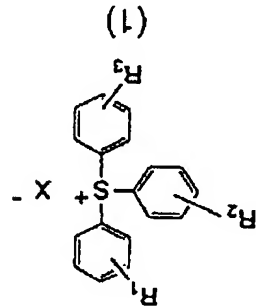
【従来の技術】平版印刷、IC等の半導体製造、サーマルヘッドなどの回路基板などの製造などのフォトグラフィケーション工程では、半導体ウエハ、ガラス、セラミックス、金属などの基板上にスピン塗布法またはローラー塗布法で0.5～2.5μmの厚みにフォトレジストを塗布し、それを加熱し、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線などの活性光で焼き付け、必要により露光後ベークを施してから現像してレジストの画像を形成する。さらにこの画像をマスクとしてエッチングすることによって基板上のパターン加工を施すことが出来る。多くの場合、ボジ型フォトレジスト組成物として一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物が組み合わせて用いられており、とりわけノボック型フェノール樹脂とナフトキノンジフジ化合物を組み合わせて含む組成物が用いられている。ノボック樹脂とキノンジフジ化合物から成るボジ型フォトレジストは、ブラスエッチングに対して高い耐性、ナフトキノンジフジ化合物の溶解阻止及びその光照射によるカルボク酸に伴う溶解阻止能の消滅、その結果としてのノボック樹脂のアルカリ溶解度を向上という有利な特性のために数多くの開発、実用化が行われ、0.8μm～2μm程度までの線幅加工においては十分な成果を収めてきた。

【0003】しかし、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外光やエキシマレーザー光(XeCl₂, KrF, ArFなど)が検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィのパターン形成では、ノボック及びナフトキノキノンジフジ化合物のレジストでは、不十分である。

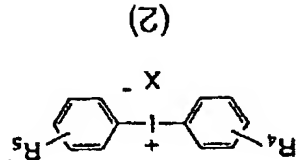
【0004】この問題を解決する手段の一つが、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物である。化学増幅系が

【特許請求の範囲】
【請求項1】 下記(A)及び(B)を含むことを特徴とするボジ型レジスト組成物。
(A) ①アセタール基で保護された繰り返し構造単位及び②アルコキシカルボニルオキシシ基又はアルコキシカルボニルオキシ基で保護された繰り返し構造単位の双方を作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が増大する構造単位として含む樹脂。
(B) 下記一般式(1)又は(1')で表される光酸発生剤。

【化1】



【化2】



式中、R₁～R₅は各々水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、又は-S-R₆基を示す。R₆はアルキル基、又はアリール基を示す。X⁻は、炭素数1個の置換基を3個以上有するか、もしくは全置換基の炭素数が4個以上となる置換基を有するペンゼンアルホニ酸、ナフタレンアルホニ酸又はアプトラセニアルホニ酸のアニオンを示す。

【請求項2】 前記樹脂中の繰り返し構造単位①と②の和に対する①のモル比率が0.5～0.95であることを特徴とする請求項1のボジ型レジスト組成物。
【請求項3】 前記樹脂が架橋構造を有することを特徴とする請求項1又は2のボジ型レジスト組成物。
【請求項4】 前記樹脂がアセタール基及びアルコキシカルボニルオキシシ基又はアルコキシカルボニルオキシ基で部分保護されたポリ(ヒドロキシメチレン)であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のボジ型レジスト組成物。

【請求項5】 請求項1のボジ型レジスト組成物を基板上に塗布する工程、塗布した基板を加熱処理する工程、マスクを介して塗布層に300nm以下の光で露光する工程、必要に応じて加熱処理した後に現像液を用いて現

ジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、基板上にパターンを形成させる組成物である。

【0005】このような光分解により酸を発生する化合物と組み合わせる樹脂の例として、アセタールまたは、 O 、 N -アセタール化合物との組合せ（特開昭48-89003号）、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ（特開昭51-120714号）、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ（特開昭53-133429号）、エノールエーテル化合物との組合せ（特開昭55-12995号）、 N -アシルイミノ炭酸化合物との組合せ（特開昭55-126236号）、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ（特開昭56-17345号）、第3級アルキルエステル化合物との組合せ（特開昭60-3625号）、シリルエステル化合物との組合せ（特開昭60-10247号）、及びシリルエーテル化合物との組合せ（特開昭60-37549号、特開昭60-121446号）等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0006】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下で加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sci., 23 巻、1012頁（1983）；ACS. Sym. 242 巻、11頁（1984）；Semiconductor World 1987年、11月号、91頁；Macromolecules, 21 巻、1475頁（1988）；SPIE, 920巻、42頁（1988）等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素（例えば t -ブチル、2-シクロヘキセニル）のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフトキノンジアジド／ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV 領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に有効な系となり得る。

【0007】とりわけ KrF エキシマレーザーの248 nmの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシスチレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。例えばポリ（ p -1-エトキシエトキシスチレン／ p -ヒドロキシスチレン）、ポリ（ p -1-エトキシエトキシスチレン／ p -ヒドロキシスチレン／メタクリル酸メチル）、ポリ（ p -1-エトキシエトキシスチレン／ p -ヒドロキシスチレン／フマロニトリル）、ポリ（ p -1-メトキシエトキシスチレン／ p -ヒドロキシスチレン）、ポリ（ p -1-メトキシ-1-メチルエトキシスチレン／ p -ヒドロキシスチレン）な

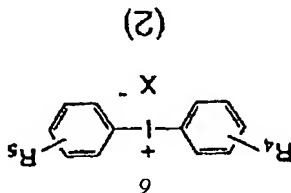
ど（特開平2-141636、特開平2-19847、特開平4-219757、特開平5-281745号公報など）などがその例であるが、これらはフォーカス許容性が乏しかったり、パターンの粗密依存性が大きかったり、露光から加熱処理までの時間経過とともに寸法が変動したり、パターン形状が変化するなどの寸法、形状安定性の欠如があったり、レジスト材料の貯蔵安定性が不十分であるなどなお改善を要する点が多い。

【0008】一方、 KrF エキシマレーザーの248 nmの光に対して光吸収の少ないヒドロキシスチレン系ポリマーの保護基としてポリ（ p -tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン／ p -ヒドロキシスチレン）、ポリ（ p -テトラヒドロピラニルオキシスチレン／ p -ヒドロキシスチレン）など（特開平2-209977、特開平3-206458、特開平2-19847号公報など）も報告されているが、形状や寸法の経時劣化、レジスト材料の貯蔵安定性の不足などのため依然として満足な状況ではない。

【0009】上記ポジ型化学増幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物（光酸発生剤）、及び酸分解性基を有するアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学増幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0010】ここで、上記のようなポジ型化学増幅レジストにおいて用いられる光酸発生剤については、 N -イミドスルホネート、 N -オキシムスルホネート、 o -ニトロベンジルスルホネート、ピロガロールのトリスメタンスルホネート等が知られており、さらに、光分解効率が大きく画像形成性が優れるものとして、スルフォニウム、ヨードニウムなどが知られている。それらの対塩には PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等の過フルオロロイス酸塩、さらにはトリフルオロメタンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオンなどが知られている。また、溶剤溶解性も向上させるという観点から直鎖のアルキル基、アルコキシ基を1個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸も開示されている。しかしながら、それらのいずれも対アニオン元素による汚染、露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りなどの欠点の解決が不十分であり、かつ一層の感度、解像力の向上も望まれている。

【0011】一方、光酸発生剤と組み合わせる樹脂としては、アセタール基で保護したヒドロキシスチレン及びその他の基例えばハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、tert-ブト



【0017】式中、R₁～R₅は各々水素原子、アルキ

ル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ

基、ハロゲン原子、又は-S-R₆基を示す。R₆はア

ルキル基、又はアリール基を示す。X⁻は、炭素数1個

の置換基を3個以上有するか、もしくは全置換基の炭素

数が4個以上となる置換基を有するペンゼンホルン

酸、ナフタレンホルン酸又はアントラセンホルン酸

のアニオンを示す。

2. 前記樹脂が繰り返し構造単位①と②の和に対する①

のモル比率が0.5～0.95であることを特徴とする

前記1のボジ型レジスト組成物。

【0018】3. 前記樹脂が架橋構造を有することを特

徴とする前記1及び2のボジ型レジスト組成物。

【0019】4. 前記樹脂がアセタール基及びアルコキ

シカルボニルオキシ基又はアルコキシカルボニルメキ

シ基で部分保護されたポリ(ヒドロキシマレイン)であ

ることを特徴とする前記1～3のいずれかに記載のボジ

型レジスト組成物。

【0020】5. 前記1に記載のボジ型レジスト組成物

を基板上に塗布する工程、塗布した基板を加熱処理する

工程、マスクを介して塗布層に300nm以下の光で露

光する工程、必要に応じて加熱処理した後に現像液を用

いて現像する工程を含むパターン形成方法。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物に

ついて詳細に説明する。はじめにレジスト組成物の樹脂

成分について説明し、つぎに光酸発生剤成分について説

明する。

【0022】1-1. 酸の作用により分解し、アルカリ

現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂

本発明における化学増幅型レジストに用いられる酸によ

り分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基

を有する樹脂は、①アセタール基で保護された繰り返し

構造単位及び②アルコキシカルボニルオキシ又はアルコ

キシカルボニルメキシ基で保護された繰り返し構造単

位を併せ含む樹脂である。

【0023】本発明に用いられる樹脂は、酸分解性で分

解によって現像液中での溶解性を増大させる基を樹脂の

主鎖または側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に有す

る樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有す

る樹脂がより好ましい。①及び②の要件における酸分解

性基は-O-B₀基で表され、①におけるアセタール基

は、B₀がアルコキシメチル基であり、そのアルコキシ

基及びメチル基は置換基を有してもよい。②におけるア

キシカルボニルオキシ基、tertiaryalkyl

ルメキシ基、アセチルオキシ基で置換されたヒドロキ

シマレンを構成単位として含むヒドロキシマレイン

(特開平8-123032号)が上記の欠点を改善する

ことが報告されている。しかし、レジストパターンの高

精細化の要求レベルも高くなっており、感度、解像力、

パターンプロファイルと寸法安定性などの諸特性は勿論

であるが、とりわけフォーカス余裕度とパターンの疎密

依存性の点で一層の改良が望まれている。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的

は、遠紫外光、とくにエキシマレーザー光を使用する上

記ミクロソフトグラフィケーション本来の性能向上技術

の課題を解決することで、つまりこの短波長光源の使用

に対して感度、解像力、パターンプロファイル、寸法安

定性などの必要特性を満足するレジスト組成物の開発で

ある。その中でも、とりわけ高密度依存性の低減とフォー

カス許容性の拡大が本発明の主要目的である。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討

した結果、ボジ型化学増幅系において、本発明の上記の

諸目的が、感光性組成物のタイプに依存し、樹脂の特定

の構成と特定の光酸発生剤の組み合わせによって達成さ

れることを知り、本発明に至った。即ち、本発明は下記

構成の方法によって達成される。

【0014】1. 下記(A)及び(B)を含むことを

特徴とするボジ型レジスト組成物。

(A) ①アセタール基で保護された繰り返し構造単位及

び

②アルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシカルボ

ニルメキシ基で保護された繰り返し構造単位の双方を

酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解度が

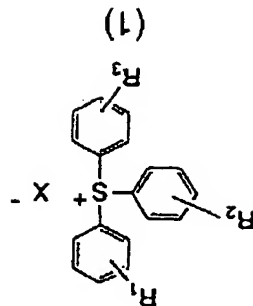
増大する構造単位として含む樹脂。

(B) 下記一般式(1)又は(11)で表される光酸発

生剤。

【0015】

【化3】

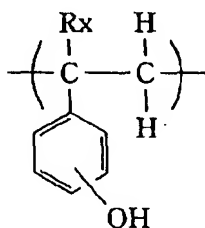


【0016】

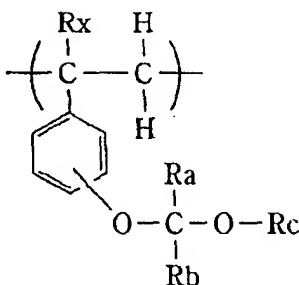
【化4】

ルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシカルボニルメトキシ基は、B₀ がアルコキシカルボニル基又はアルコキシカルボニルメチル基であり、アルコキシ基及びメチル基は置換基を有してもよい。①及び②を構造単位に持つ酸分解性基を有する樹脂としては、部分的にアセタール基及びアルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシカルボニルメトキシ基で保護された構造単位も含んでいるポリ-p-ヒドロキシスチレンが好ましく、更に好ましくは該樹脂が架橋構造を含む樹脂である。このよう*

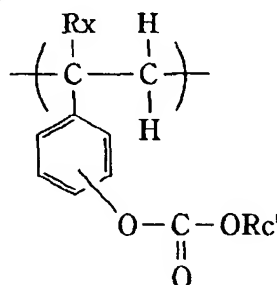
(a)



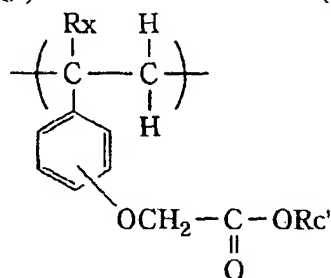
(b)



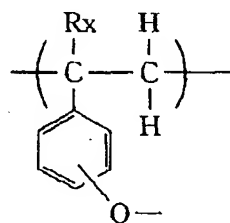
(b')



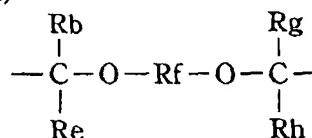
(b'')



(c)



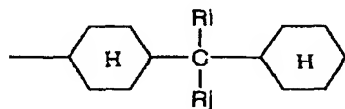
(d)



【0025】式 (a)、(b)、(b')、(b'')、(c)、(d) 中、Rx は、水素原子、メチル基を示し、Ra、Rb、Rd、Re、Rg、Rh は、各々独立に水素原子、炭素数 1~8 個の直鎖アルキル基、炭素数 3~8 個の分岐アルキル基、炭素数 3~6 個の環状アルキル基 (但し、Ra、Rb、Rd、Re、Rg、Rh は同時に水素原子を表さない。また、Ra と Rb、Ra と Rc、Rd と Re、又は Rg と Rh は、それぞれ結合して環を形成してもよい。) であり、Rc 及び Rc' は、炭素数 1~8 個の直鎖アルキル基、炭素数 3~8 個の分岐アルキル基、炭素数 3~6 個の環状アルキル基、炭素数 3~8 個の分岐アルキルカルボニル基、

【0026】

【化6】



*な樹脂としては、更に好ましくは下記一般式 (a)、

(b) (b') 及び/又は (b'') 並びに (c) で示される繰返し構造単位を含み、該一般式 (c) で表される繰返し構造単位において一般式 (d) で表される連結基による架橋構造を有する樹脂、あるいは、下記一般式 (e) で表される樹脂である。

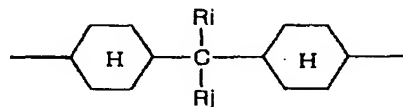
【0024】

【化5】

30 【0027】を示す。Rf は、炭素数 1~6 個の直鎖アルキレン基、炭素数 3~8 個の分岐アルキレン基、炭素数 3~6 個の環状アルキレン基、

【0028】

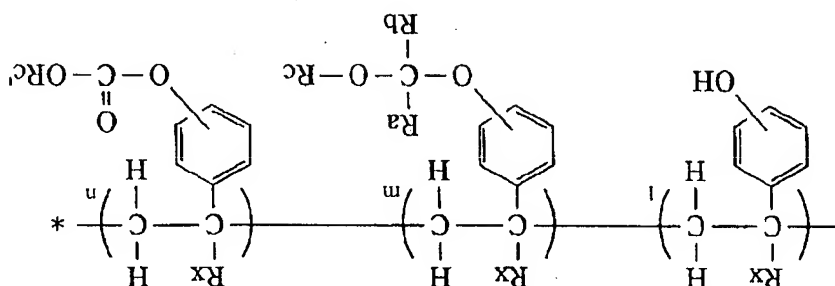
【化7】



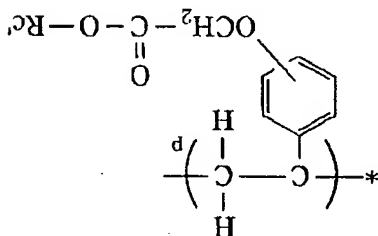
40 【0029】を表す。ここに、Ri、Rj は、各々独立に水素原子、炭素数 1~6 個の直鎖アルキル基、炭素数 3~8 個の分岐アルキル基、炭素数 3~6 個の環状アルキル基を表す。

【0030】

【化8】



(e)



【0031】式(e)中、Rx、Ra、Rb、Rc、R

c'は、前記と同義である。

 $1+m+n+p=1.0$, $0.10 \leq m/(m+n+p) \leq 0.95$ $0.05 \leq 1/(1+m+n+p) \leq 0.90$

を表す。

【0032】上記の一般式(e)、一般式(a)~

(d)において、炭素数1~8個の直鎖アルキルとして、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられるが、特に炭素数1~4個の直鎖アルキル基が好ましい。炭素数3~8個の分岐アルキル基としては、例えば

イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、ネオペンチル基、2-メチルブチル基、3-メチルペンチル

基、2-エチルブチル基、1,1-ジメチル-2-メチル

プロピル基、1-メチルヘキシル基、2-エチルペン

チル基、2-エチル-3-メチルブチル基、2-エチル

ヘキシル基等が挙げられるが、特に炭素数3~5個の分

岐アルキル基が好ましい。炭素数3~6個の環状アルキ

ル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シ

クロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられるが、中

でもシクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

RaとRb、RaとRc、RdとRe、又はRgとRh

は、それぞれ結合して環を形成してもよく、その環とし

てはシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、

シクロヘキシル等を挙げることができる。

【0033】Rfにおいて炭素数1~6個の直鎖アルキ

ル基、炭素数3~8個の分岐アルキル基、炭素数3

~6個の環状アルキル基としては、各々上記炭素数1

~6個の直鎖アルキル、炭素数3~8個の分岐アルキル

基、炭素数3~6個の環状アルキル基のところ挙げた

具体例に対応する2冊の基を挙げることができる。

【0034】一般式(a)、(b)、(b')、

50

【0037】本発明では、②の構造単位の酸分解性基で

量%~97重量%である。

【0036】本発明において、上記一般式(e)で表さ

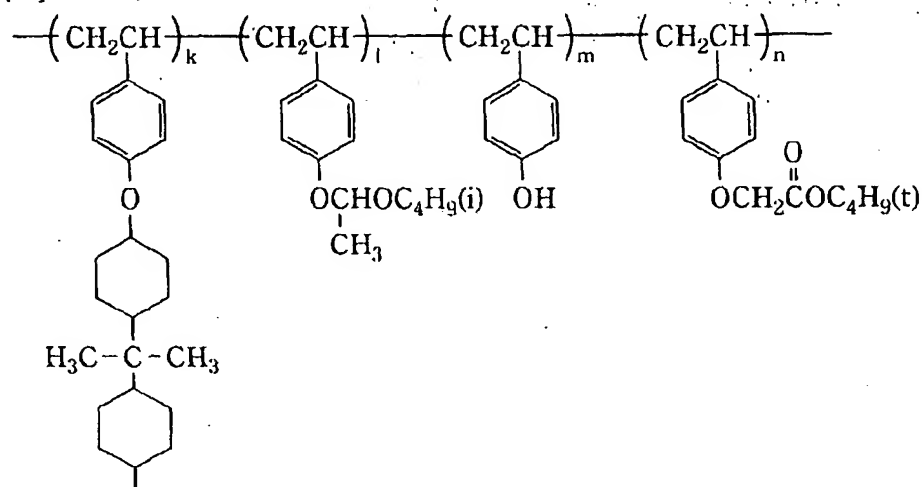
れる樹脂及び/又は一般式(a)、(b)、(b')、及び(c)で表される繰り返し構造単位を含有し、該一般式(c)で表される繰り返し構造単位において一般式(d)で表される連結基による架橋構造を有する樹脂の重量平均分子量として、5000~10000である。一般式(e)で表される樹脂の重量平均分子量として、5000~10000が好ましく、より好ましくは7000~50000である。

【0035】一般式(a)、(b)、(b')、及び(c)で表される繰り返し構造単位を含有し、該一般式(c)で表される連結基による架橋構造を有する樹脂の重量平均分子量として、5000~10000が好ましく、より好ましくは7000~50000である。一般式(e)で表される樹脂の重量平均分子量として、5000~10000が好ましく、より好ましくは7000~50000である。

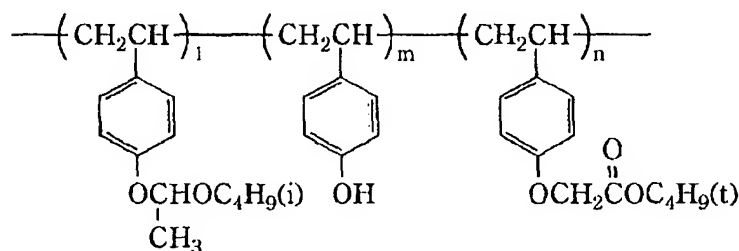
11

あるアルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシカルボニルメトキシ基なかでとくに好ましいのはtert-ブトキシカルボニルオキシ基、sec-ブトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルメトキシ基及びsec-ブトキシカルボニルメトキシ基を保護基とした構造単位である。本発明の①アセタール基で保護された繰り返し構造単位、②アルコキシカルボニルオキシ基又はアルコキシカルボニルメトキシ基で保護された繰り返し構造単位の双方を含んだ樹脂の具体例を以下の*

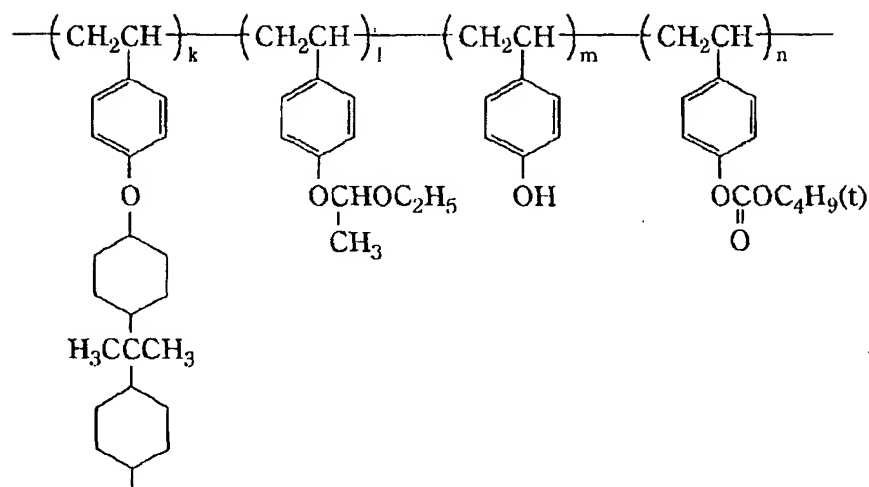
P-1



P-2



P-3



【0039】

【化10】

* P-1~P-8に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。また、P-1~P-8におけるk, l, m, n, pの割合は、前記の式(a), 式(b), 式(b'), 式(b''), 式(c)の関係と同じである。その具体的な数値は、合成例の中で各化合物について示した。

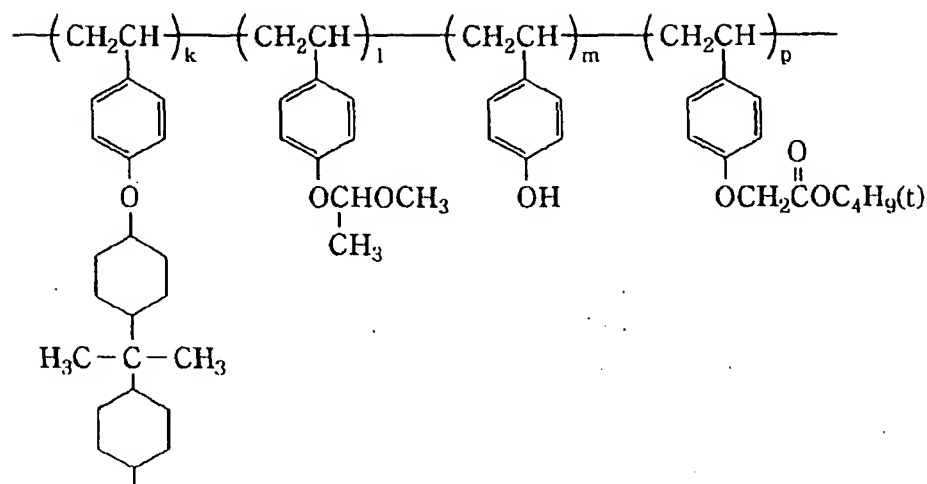
【0038】

【化9】

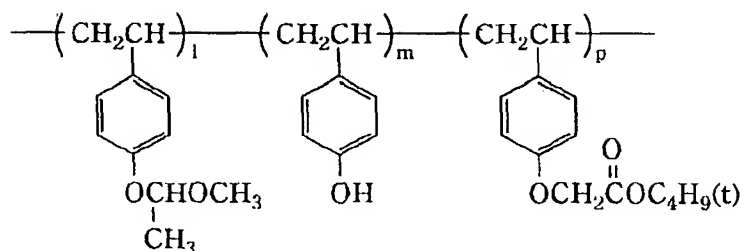


P-7

15



P-8



【0041】本発明のレジスト組成物には、上記の酸の作用により分解してアルカリ現像液への溶解度を増大させる①、②の2種類の基で部分保護された樹脂のほか、少なくとも1種類の酸分解性基で部分保護された樹脂を併用することができる。酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-\text{COOA}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COOA}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 $-\text{A}^0$ 又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ 基を示す(R^0 、 $\text{R}^{01}\sim\text{R}^{06}$ 、及び Ar は後述のものと同義)。

【0042】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、テトラヒドロピラニルエステル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアシルエーテル基、第3級のアシルエステル

基、第3級のアシルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アシルエステル基、第3級アシルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。特に好ましくはアセタール基である。

【0043】このような酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等を開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

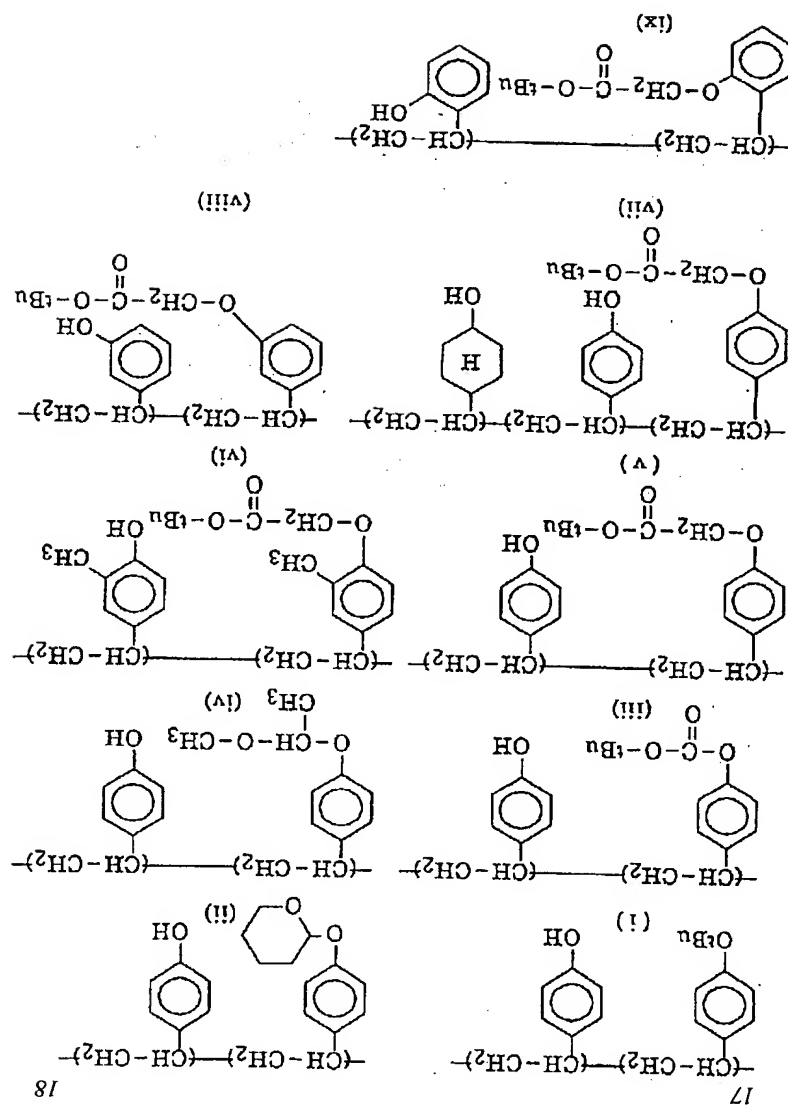
【0044】本発明に併用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれらに限定されるものではない。

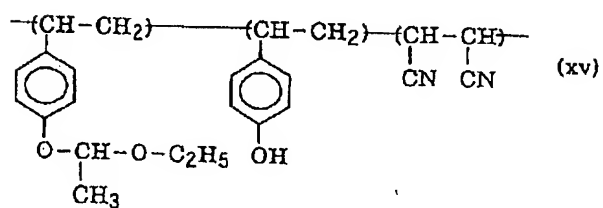
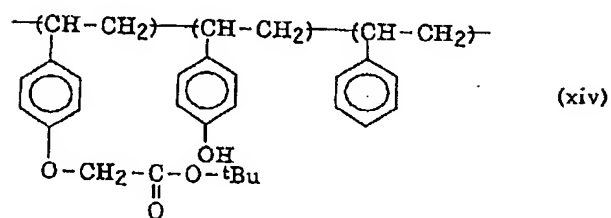
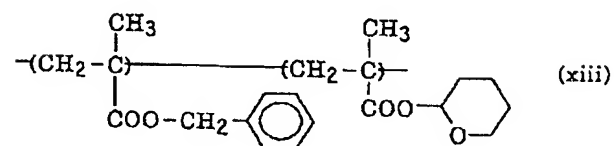
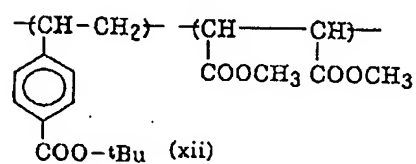
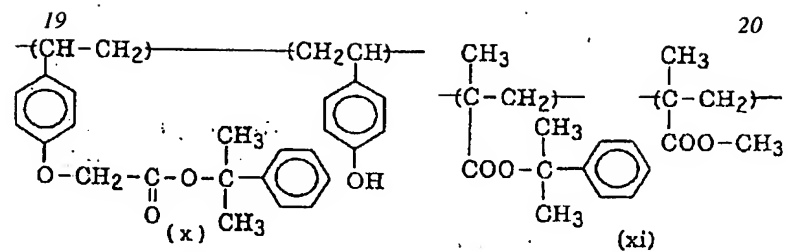
【0045】

【化12】

[0046]

[R13]

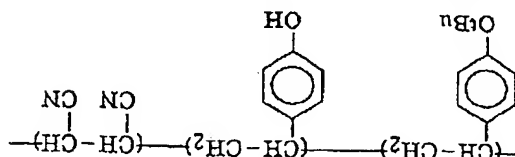




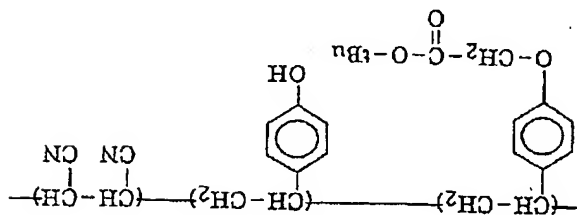
【0047】

【化14】

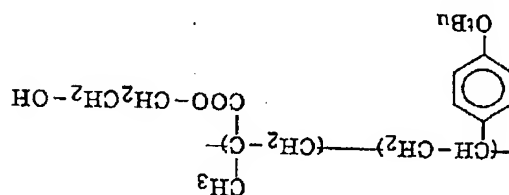
(xvi)



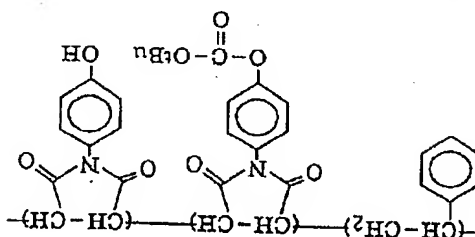
(xvii)



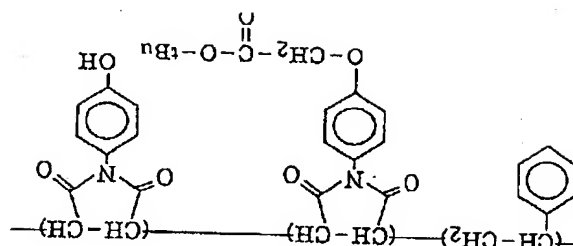
(xviii)



(xix)

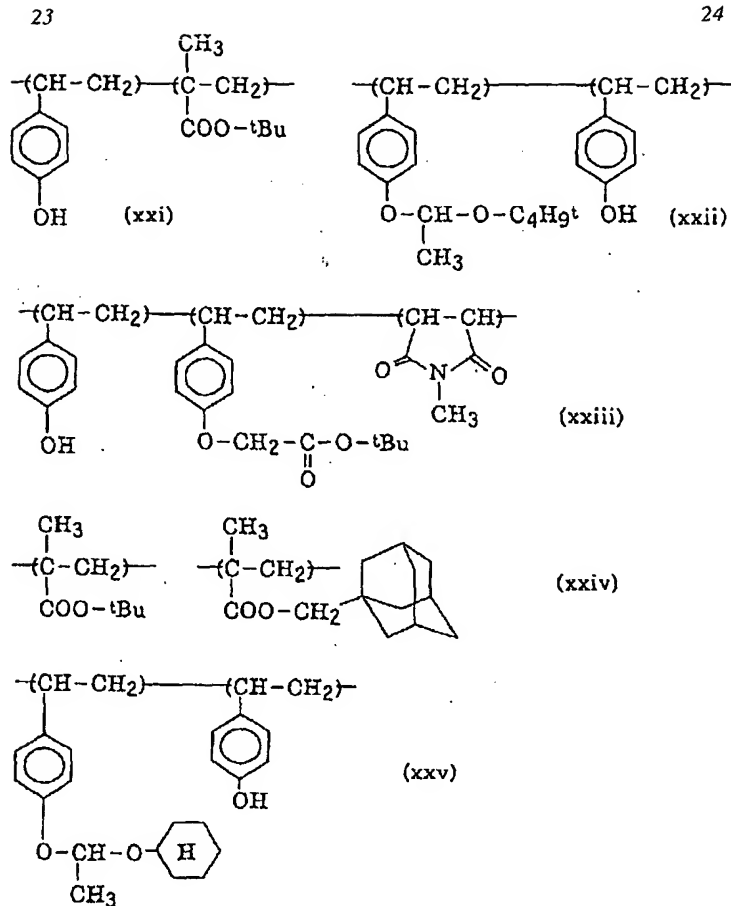


(xx)



[化 15]

[0048]



【0049】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数(B)と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数(S)をもって、 $B/(B+S)$ で表される。含有率は好ましくは0.01~0.70、より好ましくは0.05~0.60、更に好ましくは0.05~0.50である。 $B/(B+S) > 0.70$ ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良、膜減り現象やスカムの原因となり好ましくない。一方、 $B/(B+S) < 0.01$ では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。

【0050】酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2,000~200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000~100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000~50,000の範囲である。また、分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~2.0、特に好ましくは1.0~1.6であり、分散度が小さいほど、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0051】また、本発明における酸で分解し得る基を有する樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。本発明におけるこれら樹脂の使用量は、レジスト組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として40~99重量%、好ましくは60~97重量%である。更に、アルカリ溶解性を調節するために、酸で分解し得る基を有さない後述のアルカリ可溶性樹脂を混合しても良い。

【0052】また、本発明の樹脂は、上記の酸で分解し得る基を有する繰り返し構造単位、及びヒドロキシステレン基を有する繰り返し構造単位の外にフェニル置換エチレン基あるいは2-フェニル-2,3-プロピレン基を繰り返し構造単位として含んでもよく、そのフェニル基は、炭素原子数1~6の直鎖、分岐及び環状のアルキル基及びアルコキシ基、 RCO_2 基(Rは炭素原子数1~4の直鎖又は分岐アルキル基)によって置換されていてもよい。

【0053】I-2. 本発明で使用されるアルカリ可溶性樹脂

本発明において、水不溶でアルカリ水溶液に可溶性樹脂(以下、アルカリ可溶性樹脂ともいう)を用いることが好ましい。アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)で測定(23℃)して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである(Åはオングストローム)。

° ୧୫୪୫୧୨୦୭

【0057】アルチは下類として、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルチル、アセトアルチル、プロピオンアルチル、ベンズアルチル、フェニルアルチル、 α -ブエニルプロピルアルチル、 β -ブエニルプロピルアルチル、 α -エロキシペンシルアルチル、 β -エロキシペンシルアルチル、 γ -エロキシペンシルアルチル、 δ -エロキシペンシルアルチル、 ϵ -エロキシペンシルアルチル、 m -クロキシペンシルアルチル、 p -クロキシペンシルアルチル、 m -トリオキシペンシルアルチル、 p -トリオキシペンシルアルチル、 m -ニトロベンズアルチル、 p -ニトロベンズアルチル、 m -メチルベンズアルチル、 p -メチルベンズアルチル、 m -エチルベンズアルチル、 p -エチルベンズアルチル、 n -ブチルベンズアルチル、 p -ブチルベンズアルチル、クロラセトアルチル及びこれらのエステル。

本、例えばクロロアルチド、ジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルチドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種類以上組み合わせて用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、甲酸、酢酸、シウ酸等を使用することができる。

【0058】 として得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000~30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000~20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000~200000、より好ましくは10000~100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させると、いう観点からは、25000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、レジスト組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として、0~50重量%、好ましくは0~30重量%である。

【0059】11. 光酸発生剤

本発明に用いられる光酸発生剤は、前記一般式(1)又は(2)で示される。式(1)及び(2)において、 R_1 、 R_6 のアルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。シクロアルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3~8個のものが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、n-ブトキシ基、t-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t

【0054】本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂と

としては、例えばノボラツク樹脂、水素化ノボラツク樹脂、アセトペンビロカロール樹脂、 α -ポリヒドロキシステレン、 m -ポリヒドロキシステレン、 p -ポリヒドロキシステレン、水素化ポリヒドロキシステレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシステレン、ヒドロキシステレン-N-置換ステレン共重合体、 α/β -及び γ - m -ヒドロキシステレン共重合体、ポリヒドロキシステレンの水酸基に対する一部 α -アルキル化物（例えば、5～30モル%の α -メチル化物、 α -(1-メトキシ)エチル化物、 α -(1-エトキシ)エチル化物、 α -2-エチラヒドロビニル化物、 α -(1-メトキシカルボニル)メチル化物等)もしくは α -アルキル化物（例えば、5～30モル%の α -フェニル化物、 α -(1-プロトキシ)カルボニル化物等）、 α -ヒドロキシステレン無水ステレン酸共重合体、 α -ヒドロキシステレン共重合体、 α -メチル α -ヒドロキシステレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体を挙げることができるが、これらに限定

【0055】特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボラツク樹脂及び α -ポリヒドロキシスチレン、 m -ポリヒドロキシスチレン、 p -ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部 α -アルキル化、もしくは α -アルキル化物、スチレンヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレンヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラツク樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルキル類と付加縮合させることにより得られる。

【0056】所定のモノマーとしては、フェニル、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール等のクレゾール類、2，5-キシレン、3，5-キシレン、4-キシレン、2，3-キシレン等のキシレン類、*m*-エチルフェニル、*p*-エチルフェニル、*o*-エチルフェニル、*p*-tert-ブチルフェニル、*p*-オクチルフェニル、2，3，5-トリメチルフェニル等のアルキルフェニル類、*p*-メトキシフェニル、*m*-メトキシフェニル、*o*-メトキシフェニル、2-メトキシ-4-メチルフェニル、*m*-エトキシフェニル、*p*-エトキシフェニル、*m*-プロポキシフェニル、*p*-プロポキシフェニル、*m*-ブトキシフェニル、*p*-ブトキシフェニル等のアルコキシフェニル類、2-メチル-4-イソプロピルフェニル等のビスアルキルフェニル類、*m*-クロロフェニル、*p*-クロロフェニル、*o*-クロロフェニル、ジブロキシフェニル、ビスフェニルA、フェニル、シラシル、ナフトール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定される。

ーブトキシ基のような炭素数1~4個のものが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6~14個のものが挙げられる。

【0060】置換基として好ましくは、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。本発明で使用される一般式(1)又は

(2)で表わされるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオン、 X^{-} として、アルキル基又はアルコキシ基を置換したベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンが好ましい。アルキル又はアルコキシ置換基については、炭素数1個の置換基を3個以上、もしくは全置換基の炭素数の和が4個以上である。

【0061】また、 X^{-} で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、炭素数6~10個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。対アニオン、 X^{-} として、好ましくは分岐状又は環状の炭素数8個以上、より好ましくは10個以上のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも1個以上有するか、直鎖状、分岐状又は環状の炭素数4~7個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも2個以上有するか、もしくは直鎖状又は分岐状の炭素数1~3個のアルキル基又はアルコキシ基を少なくとも3個有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸又はアントラセンスルホン酸のアニオンを有する。これにより露光後発生する酸（上記基を有するベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又はアントラセンスルホン酸）の拡散性が小さくなり、且つ該スルホニウム、ヨードニウム化合物の溶剤溶解性が向上する。特に、拡散性を低減させるという観点からは上記基として直鎖状のアルキル基又は

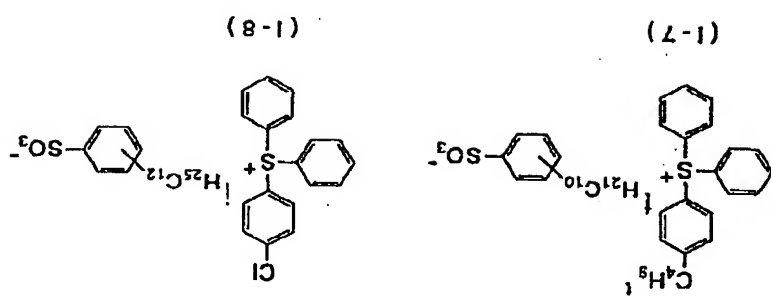
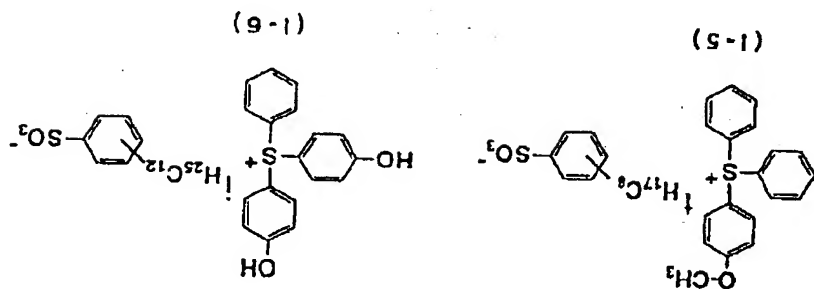
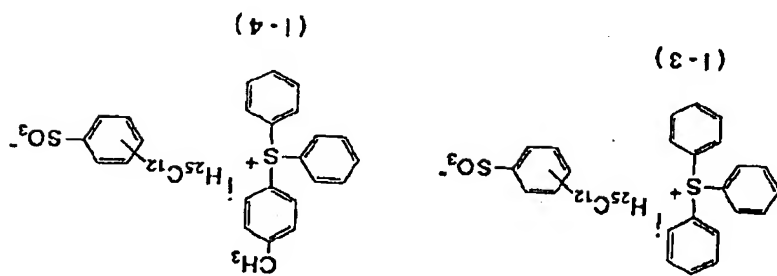
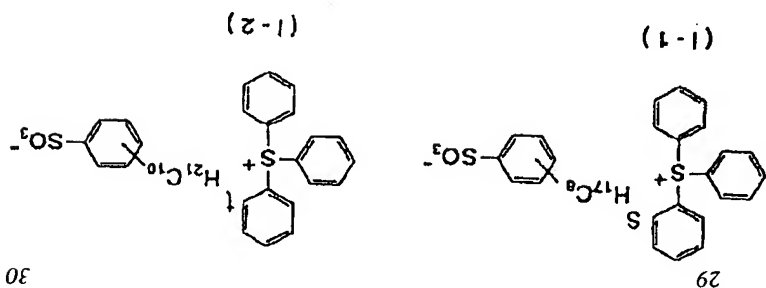
アルコキシ基より、分岐状又は環状のアルキル基又はアルコキシ基の方が好ましい。上記基が1個の場合は、直鎖状と分岐状又は環状との拡散性の差異はより顕著になる。

【0062】炭素数8個以上、好ましくは炭素数8~20個のアルキル基としては、分岐状又は環状のオクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。炭素数8個以上、好ましくは炭素数8~20個のアルコキシ基としては、分岐状又は環状のオクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。炭素数4~7個のアルキル基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等が挙げられる。炭素数4~7個のアルコキシ基としては、直鎖状、分岐状又は環状のブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基等が挙げられる。炭素数1~3個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。炭素数1~3個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。

【0063】また、前記と同様、 X^{-} で表される芳香族スルホン酸には、上記特定の置換基以外に、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子）、炭素数6~10個のアリール基、シアノ基、スルフィド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基等を置換基として含有してもよい。一般式(1)、(2)で表される化合物の含量は、全ポジ型レジスト組成物の固形分に対し、0.1~20重量%が適当であり、好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。以下に、これらの(1)、(2)で表される化合物の具体例を、(I-1)~(I-69)、(II-1)~(II-53)を示すが、これに限定されるものではない。

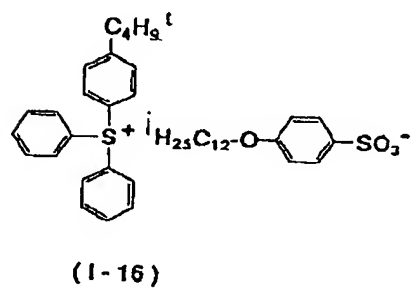
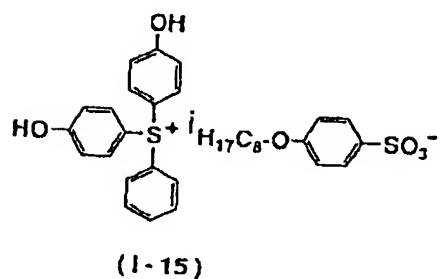
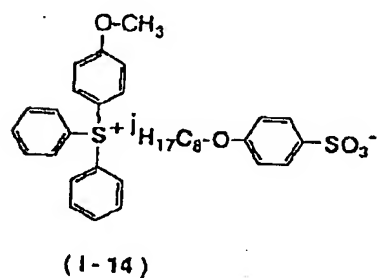
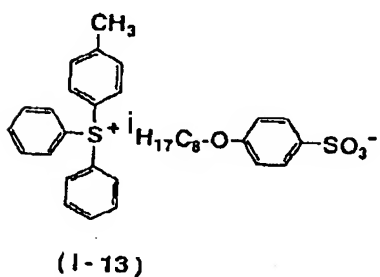
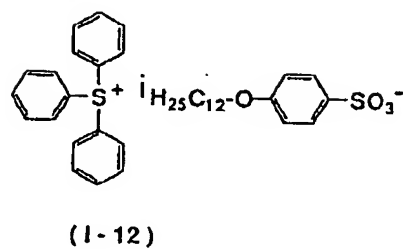
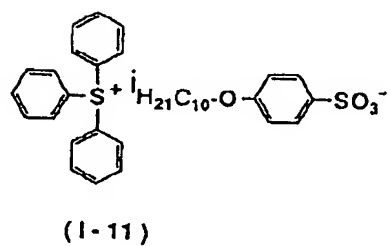
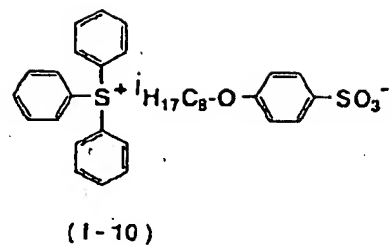
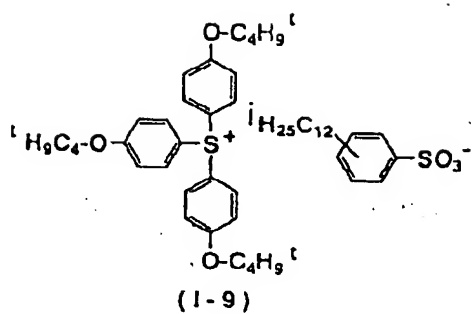
【0064】

【化16】



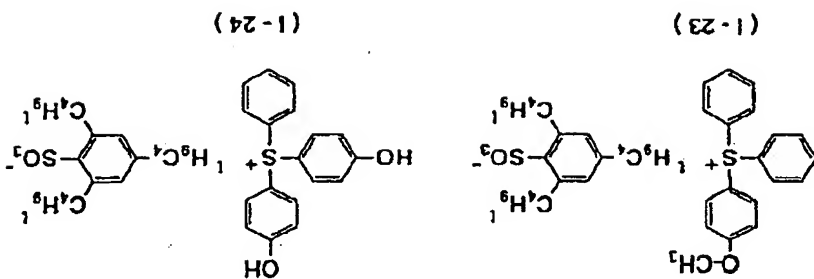
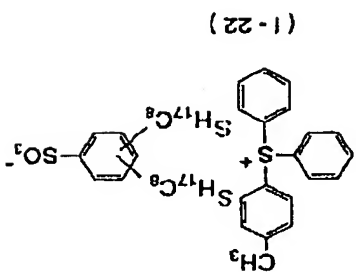
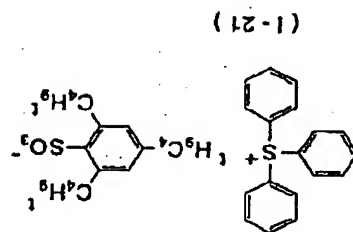
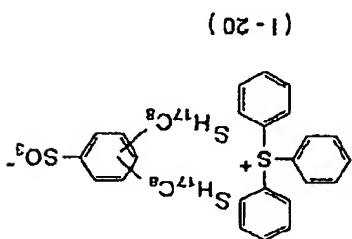
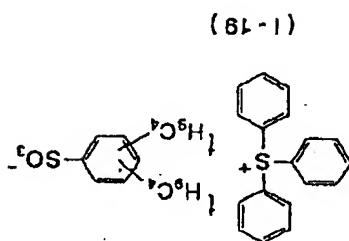
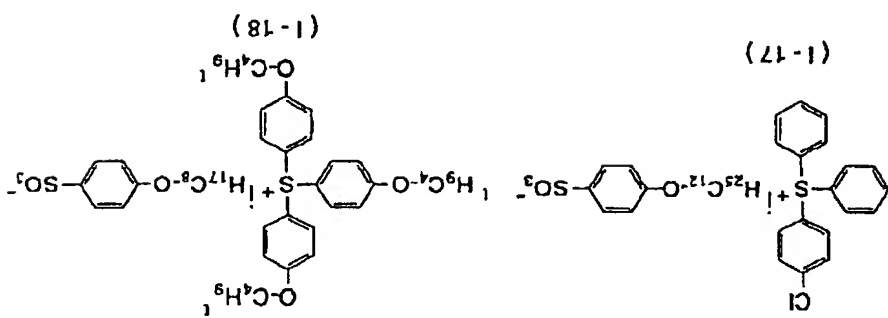
[0065]

[0171]



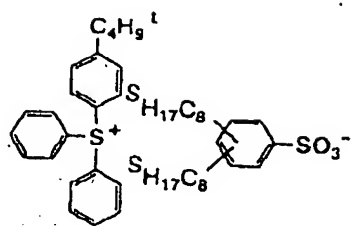
【0066】

【化18】

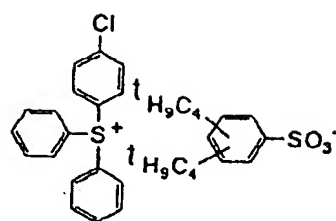


[0067]

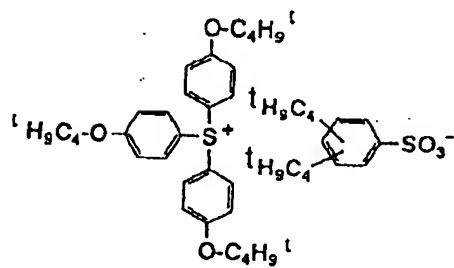
40 [419]



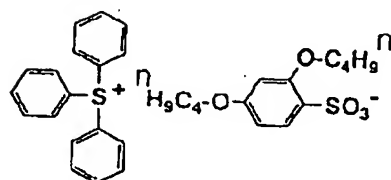
(I-25)



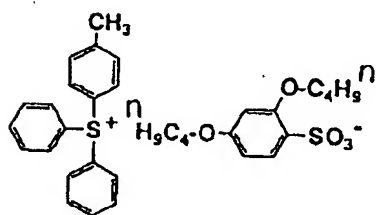
(I-26)



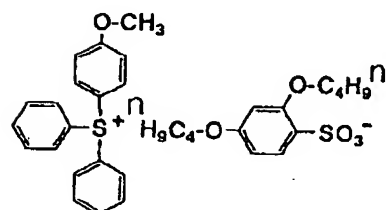
(I-27)



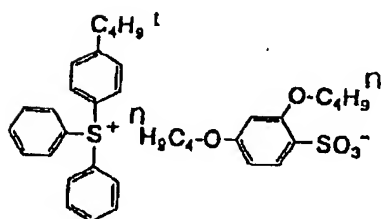
(I-28)



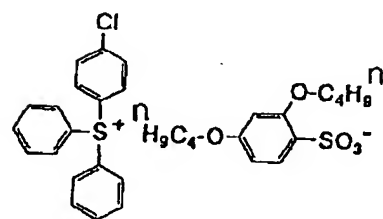
(I-29)



(I-30)



(I-31)



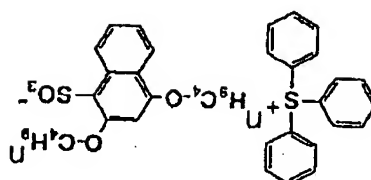
(I-32)

【0068】

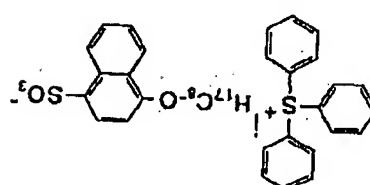
40 【化20】

[0069]

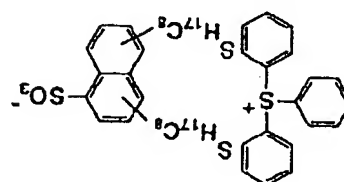
(1-39)



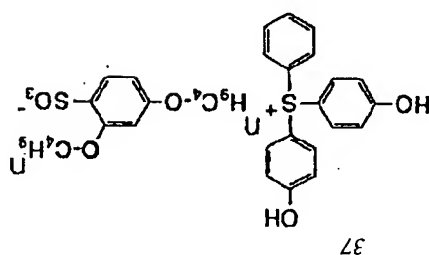
(1-37)



(1-35)



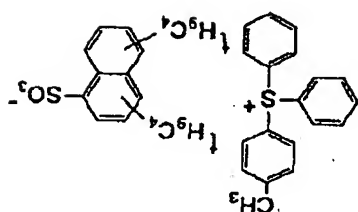
(1-33)



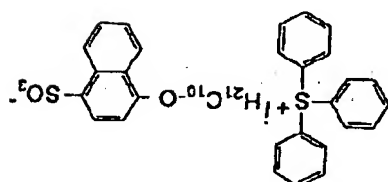
37

(1-21)

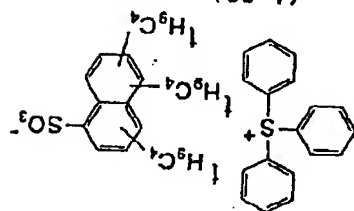
(1-40)



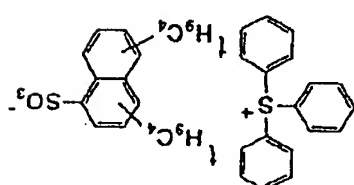
(1-38)



(1-36)



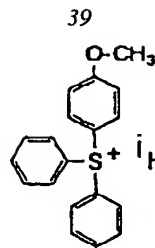
(1-34)



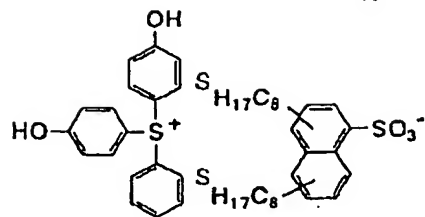
38

(20)

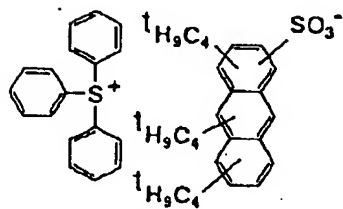
特開平 11-38623



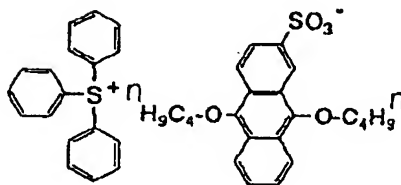
(I-41)



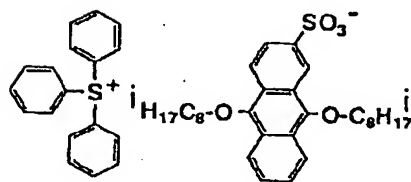
(I-42)



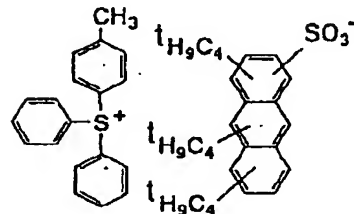
(I-43)



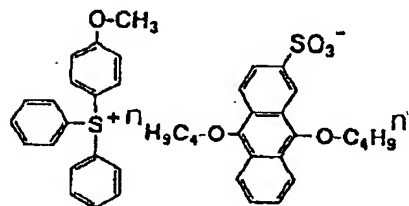
(I-44)



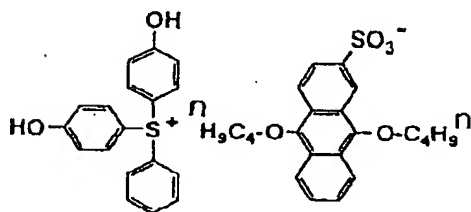
(I-45)



(I-46)



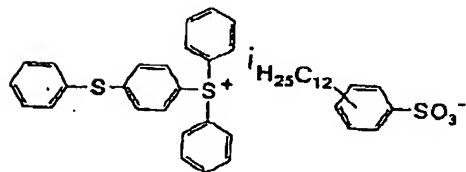
(I-47)



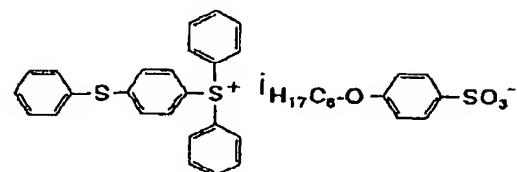
(I-48)

[0070]

[化22]



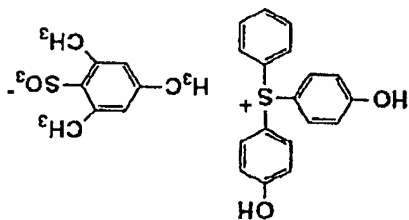
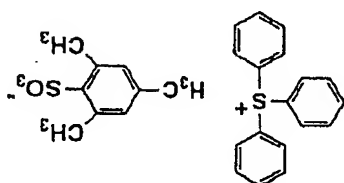
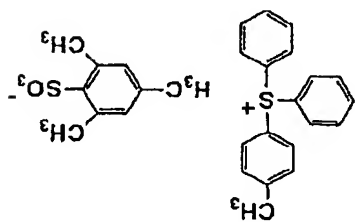
(I-49)



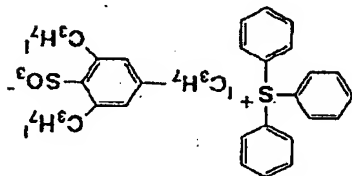
(I-50)

[0071]

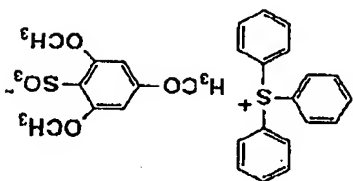
[化23]



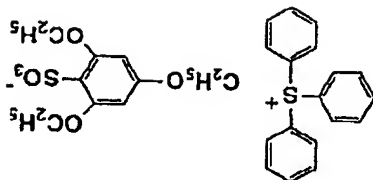
(1-54)



(1-56)

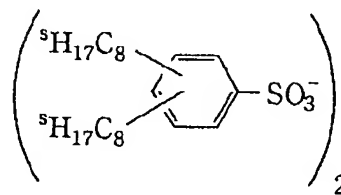
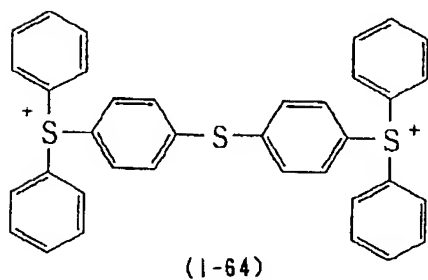
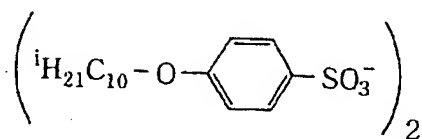
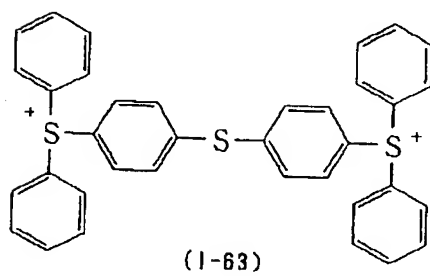
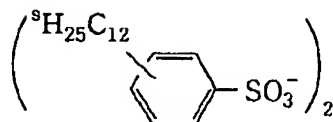
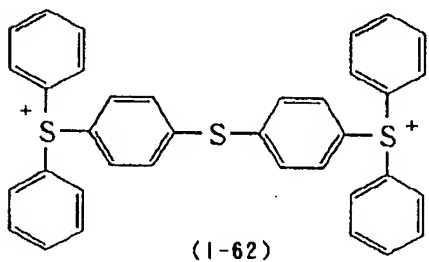
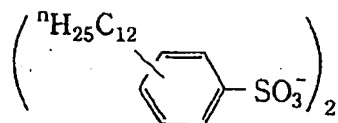
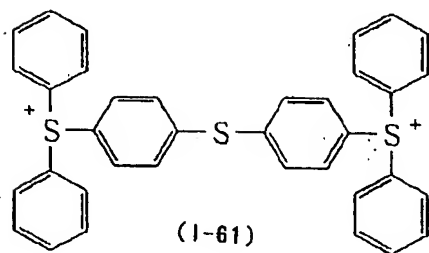
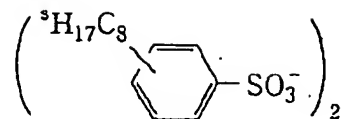
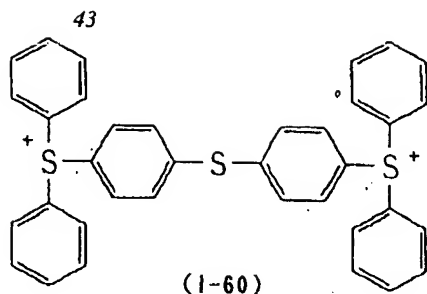


(1-58)



40 [化 24]

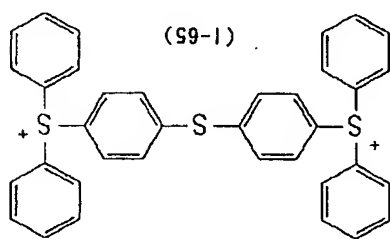
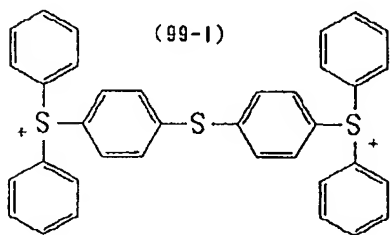
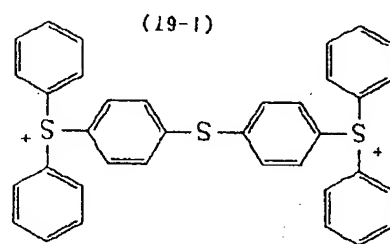
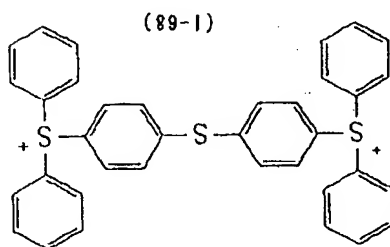
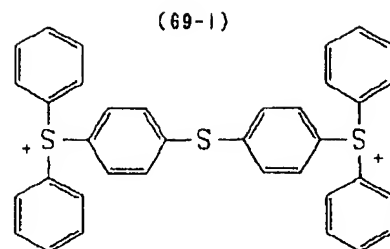
[0072]



[0073]

【化25】

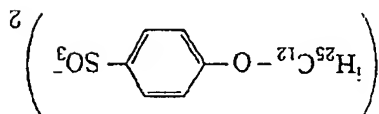
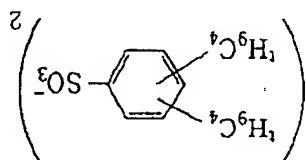
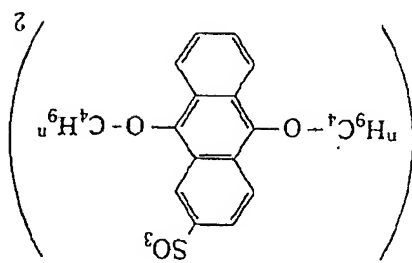
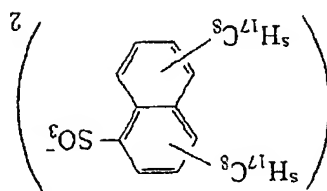
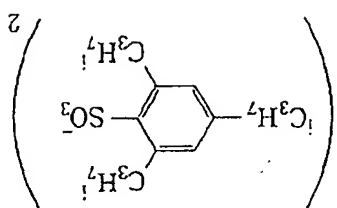
[0074]



45

(24)

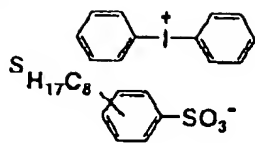
[426]



46

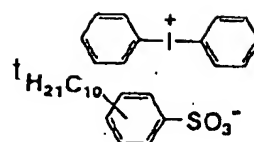
特開平 11-38623

47

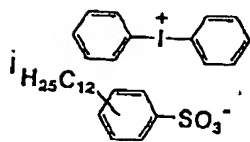


(II-1)

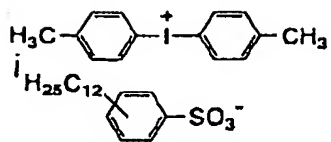
48



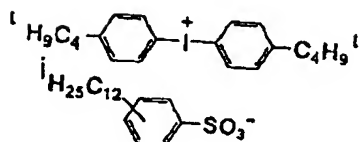
(II-2)



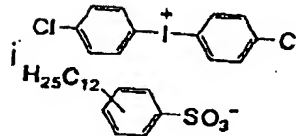
(II-3)



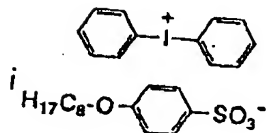
(II-4)



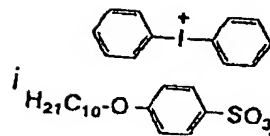
(II-5)



(II-6)



(II-7)

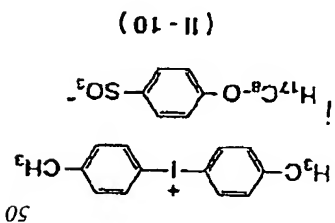
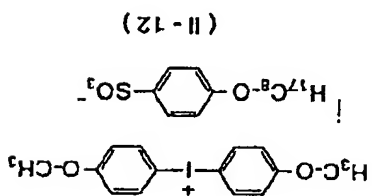
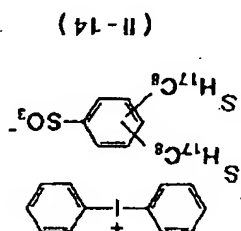
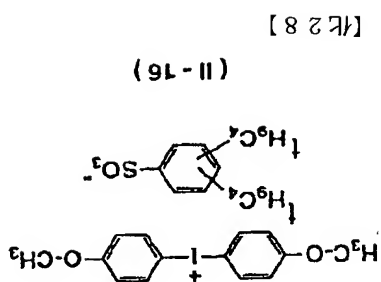
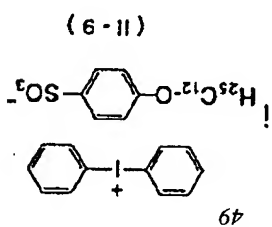
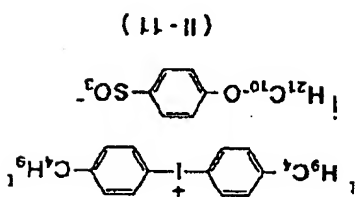
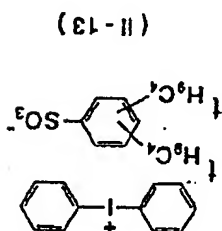
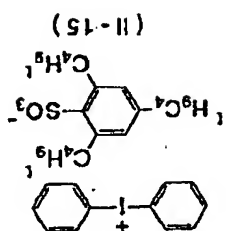


(II-8)

【0075】

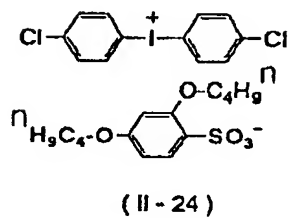
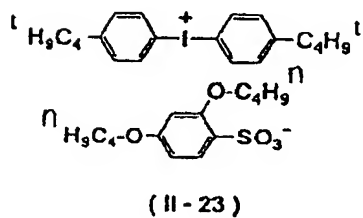
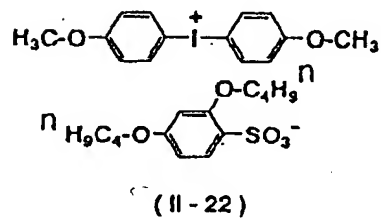
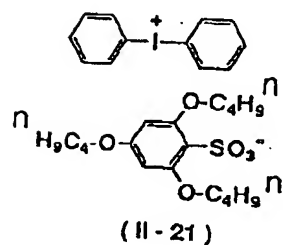
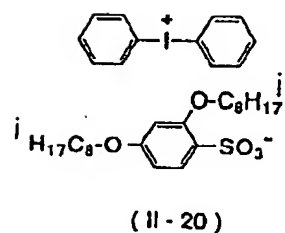
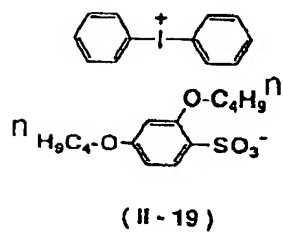
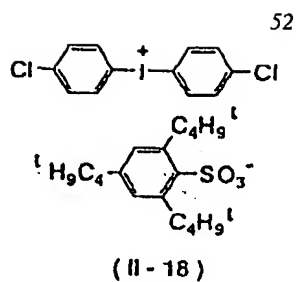
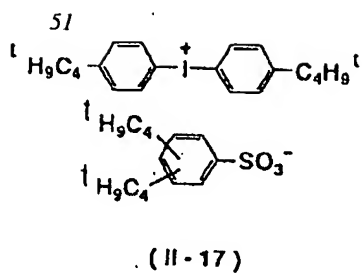
【化27】

[0076]



(26)

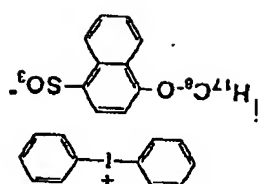
特開平 11-38623



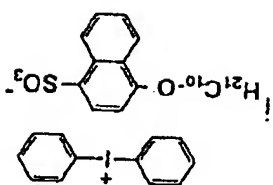
[0 0 7 7]

[化 2 9]

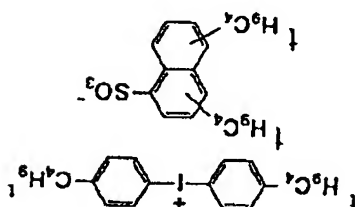
(II-31)



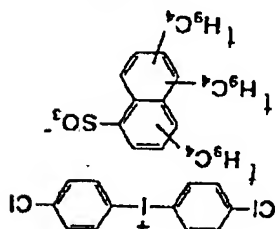
(II-32)



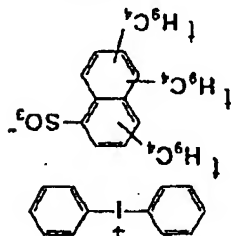
(II-29)



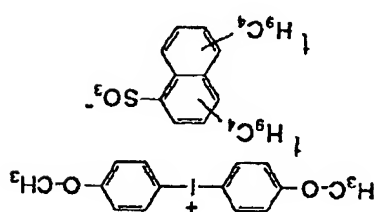
(II-30)



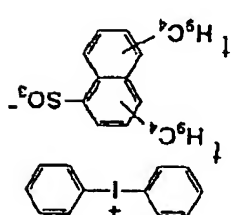
(II-27)



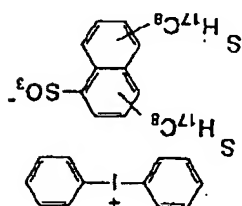
(II-28)



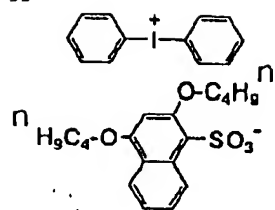
(II-25)



(II-26)

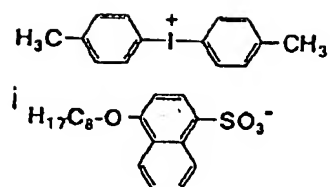


55

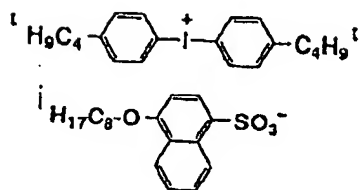


(II-33)

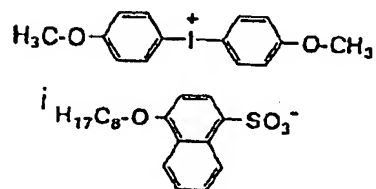
56



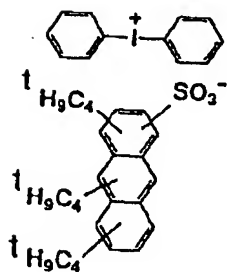
(II-34)



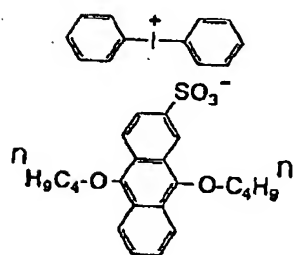
(II-35)



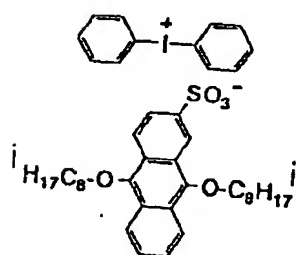
(II-36)



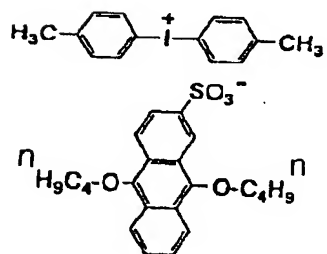
(II-37)



(II-38)



(II-39)



(II-40)

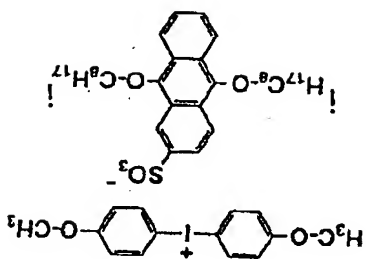
【0079】

【化31】

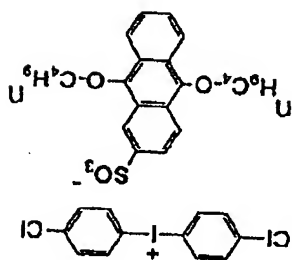
[0080]

[化32]

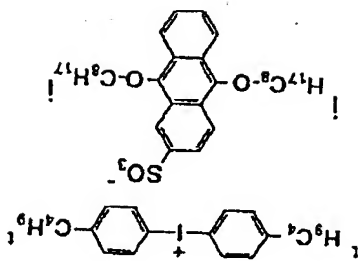
(II-45)



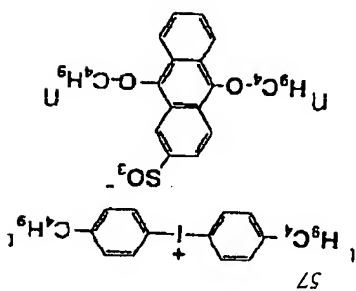
(II-43)



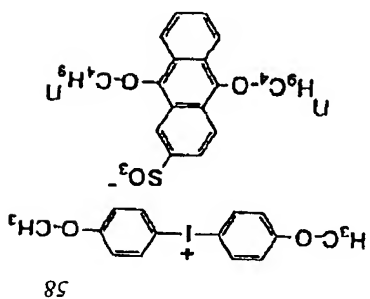
(II-44)



(II-41)



(II-42)



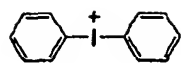
58

57

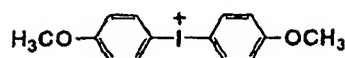
(30)

特開平11-38623

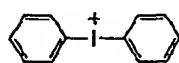
59



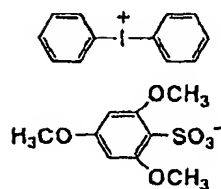
(II - 46)



(II - 48)

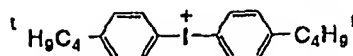


(II - 50)

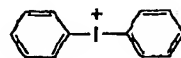


(II - 52)

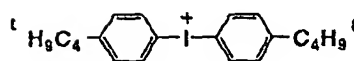
60



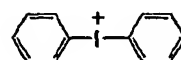
(II - 47)



(II - 49)



(II - 51)



(II - 53)

【0081】尚、具体例中、nは直鎖、sは第2級、tは第3級、iは分岐であることを示す。一般式(1)、(2)で表される化合物は、例えば対応するC1⁻塩(一般式(1)、(2)でX⁻をC1⁻で置換した化合物)と、X⁻ Y⁺で表わされる化合物(X⁻は一般式(1)~(2)の場合と同義、Y⁺はH⁺、Na⁺、K⁺、NH₄⁺、N(CH₃)₄⁺等のカチオンを示す。)とを水溶液中で塩交換させることにより合成できる。

【0082】(他の併用しうる光酸発生剤)本発明において、上記スルホン酸を発生する一般式(1)又は(2)で表わされる化合物以外に、他の活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。本発明の一般式(1)又は(2)で表わされる化合物と併用しうる光酸発生剤の比率は、モル比で100/0~20/80、好ましくは90/10~40/60、更に好ましくは80/20~50/50である。そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素

類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等を使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0083】たとえば S.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特願平3-140,140号等に記載のアノニウム塩、D.C.Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al, J. Org. Chem., 43, 3055(19

れる光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0084】また、これらの光により酸を発生する基、

あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E. Woodhouse et al., J. Am. Chem. Soc.

c., 104, 5586(1982)、S.P. Pappas et al., J. Imaging Sci.

1., 30(5), 218(1986)、S. Kondoe et al., Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al., Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J.V. Crivello et al., J. Polym.

Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-266

53号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853

号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

【0085】さらにV.N.R. Pillai, Synthesis, (1), 1(198

0)、A. Abad et al., Tetrahedron Lett., (47) 4555(1971)、

D.H.R. Barton et al., J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の

光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0086】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効

に用いられるものについて以下に説明する。

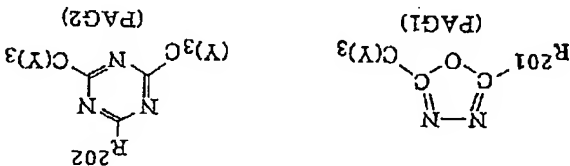
(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG

1)で表されるオキソゾール誘導体または一般式(PAG

2)で表されるS-トリブジニ誘導体。

【0087】

【化33】



【0089】

【化34】

には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定

をしない。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的

に、R201は置換もしくは未置換のアリール基、R202は置換もしくは未置換のアリール基、

【0088】式中、R201は置換もしくは未置換のアリ

78)、W.R. Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. E

d., 22, 1789(1984)、J.V. Crivello et al., Polymer Bul

l., 14, 279(1985)、J.V. Crivello et al., Macromolecules,

14(5), 1141(1981)、J.V. Crivello et al., J. Polymersc

1., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,6

93号、同3,902,114号、同233,567号、同297,443

号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,81

1号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、

同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,62

6号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスル

ホニウム塩、J.V. Crivello et al., Macromolecules, 10

(6), 1307(1977)、J.V. Crivello et al., J. Polymer Sci., P

olymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレンニ

ウム塩、C.S. Wen et al., Teh. Proc. Conf. Rad. Cur. ingASIA,

p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアリニウム塩等の

オニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605

号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-2

39736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、

特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-702

43号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合

物、K. Meier et al., J. Rad. Cur. ing, 13(4), 26(1986)、T.P.

Gillet et al., Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. C

hem. Res., 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記

載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al., J.P

olymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al., J. Pho

lymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Z. Zhu et al

1., J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amet et al., Tetr

ahedron Lett., (24) 2205(1973)、D.H.R. Barton et al., J.C

hem Soc., 3571(1965)、P.M. Collins et al., J. Chem. Soc.,

Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstein et al., Tetrahedron

30 Lett., (17), 1445(1975)、J.W. Walker et al., J. Am. Chem. S

oc., 110, 7170(1988)、S.C. Busman et al., J. Imaging Tech

no., 11(4), 191(1985)、H.M. Houlihan et al., Macromolec

ules, 21, 2001(1988)、P.M. Collins et al., J. Chem. Soc., Ch

em. Commun., 532(1972)、S. Hayase et al., Macromolecules,

18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al., J. Electrochem. So

c., Solid State Sci. Technol., 130(6)、F.M. Houlihan e

ta, Macromolecules, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750

号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,

388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531

号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載

のオニウム型保護基を有する光酸発生剤、M.

TUNOOKA et al., Polymer Preprints Japan, 35(8)、G. Bern

er et al., J. Rad. Cur. ing, 13(4)、W.J. Mijis et al., Coating

Technol., 55(697), 45(1983)、Akzo、H. Adachi et al., Po

lymer Preprints, Japan, 37(3)、欧州特許第0199,672号、

同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122

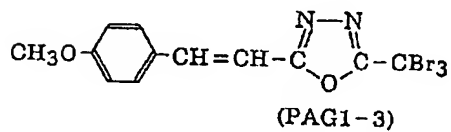
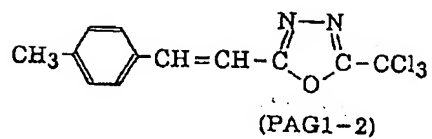
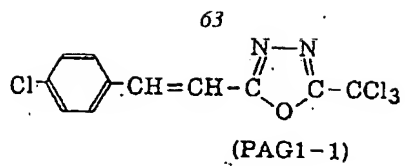
号、米国特許第618,564号、同4,371,605号、同4,431,

774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平

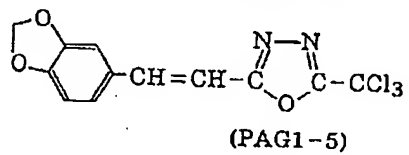
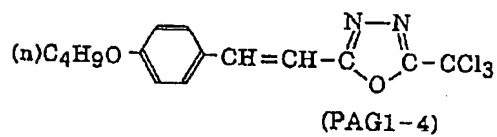
3-140109号等に記載のイミノスルホネート等にて表さ

[0090]

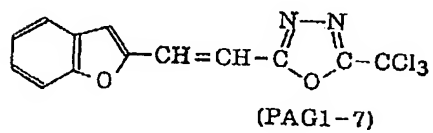
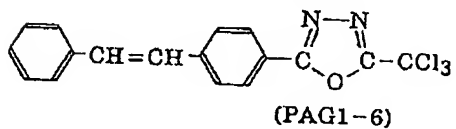
[化35]



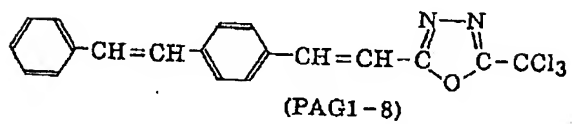
10



20



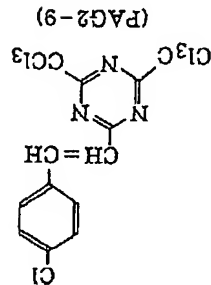
30



【0094】式中、 A^{r1} 、 A^{r2} は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。ここで、好ましい置換基としては、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0095】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6～14のアリール基、炭素数1～8のアリール基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1～8

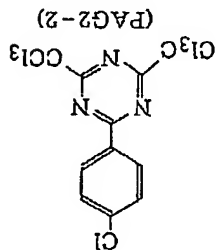
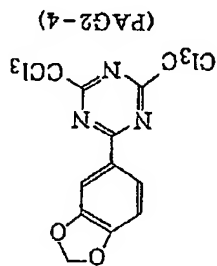
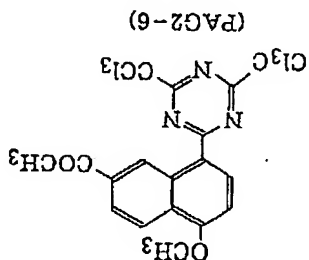
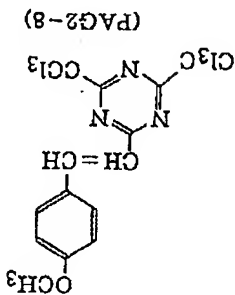
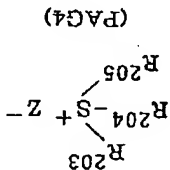
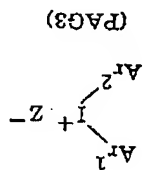
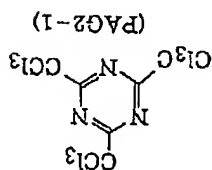
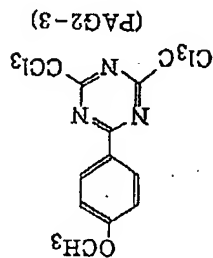
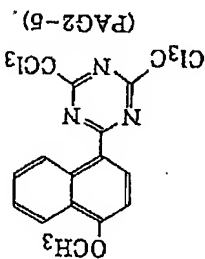
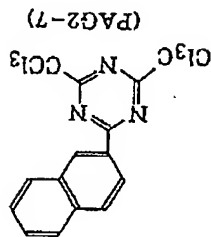
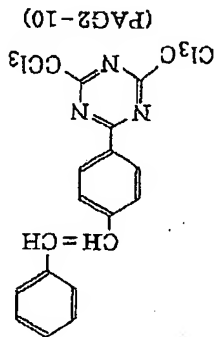
【0091】
【化36】



【0092】(2) 下記的一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるアルホニウム塩。

【0093】

【化37】



のアルコキシ基、炭素数 1～8 のアルキル基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数 1～8 のアルコキシ基、カルボキシル基、アルコシキカルボニル基である。

【0100】

【化39】

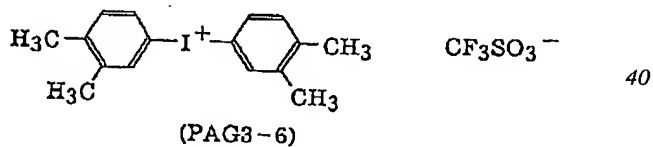
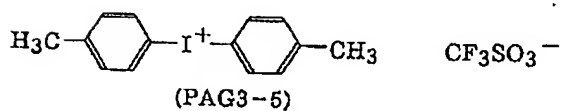
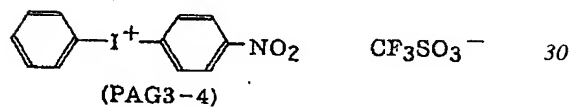
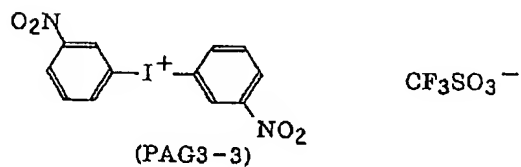
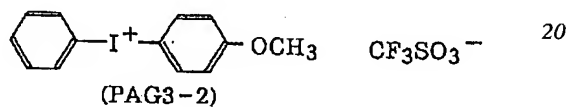
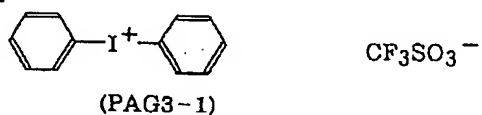
【0096】 Z^- は対アニオンを示し、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオンを示す。

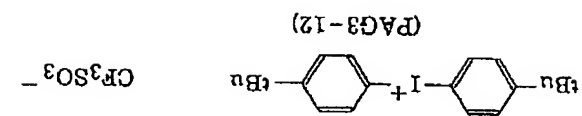
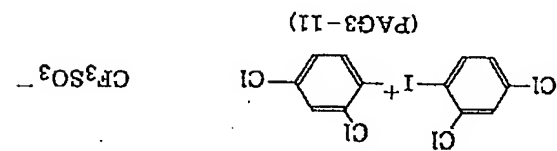
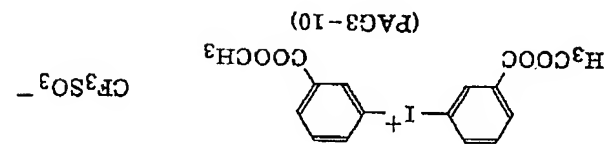
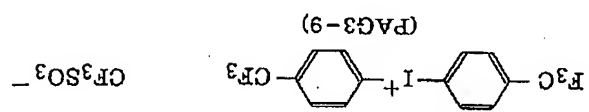
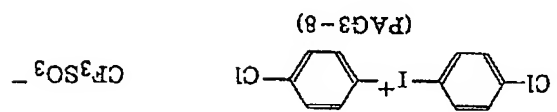
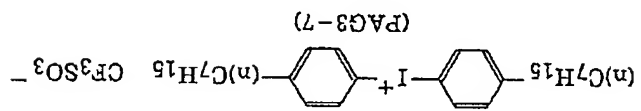
【0097】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの 2 つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。 10

【0098】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

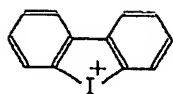
【0099】

【化38】

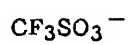




[0101]
[440]

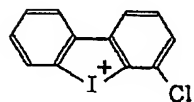


(PAG3-13)

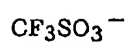


[0 1 0 2]

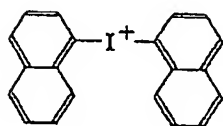
[化 4 1]



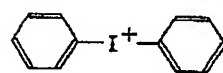
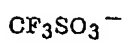
(PAG3-14)



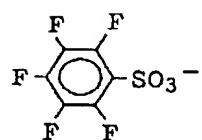
10



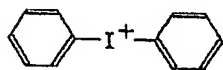
(PAG3-15)



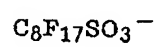
(PAG3-16)



20

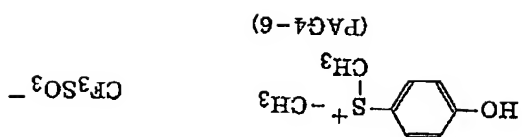
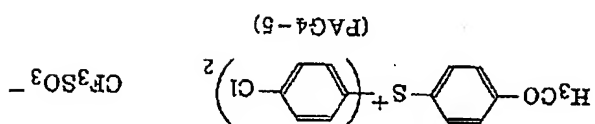
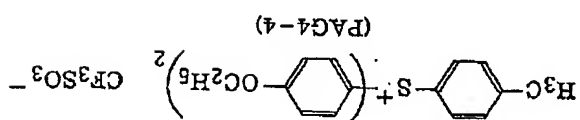
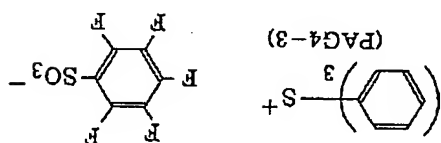
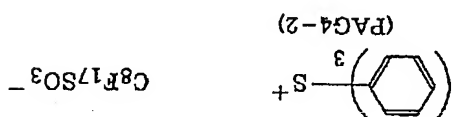


(PAG3-17)



(38)

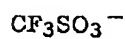
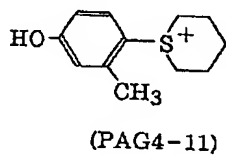
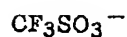
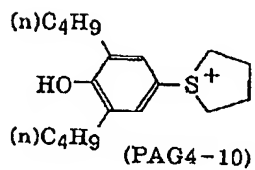
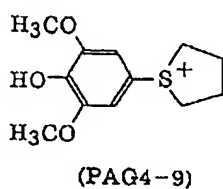
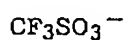
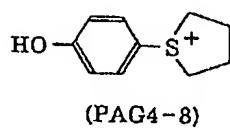
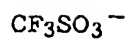
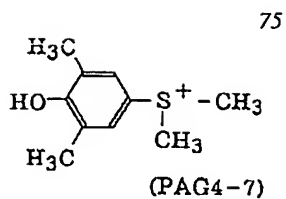
73



[0103]

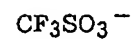
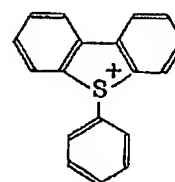
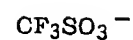
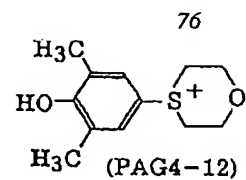
[化42]

30

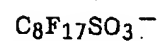
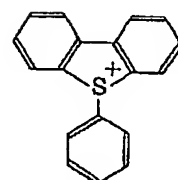


[0104]

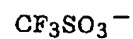
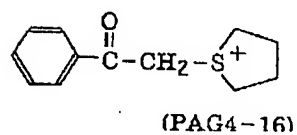
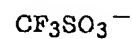
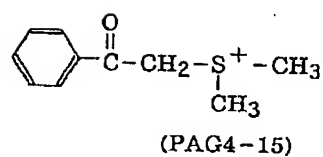
[化43]



10



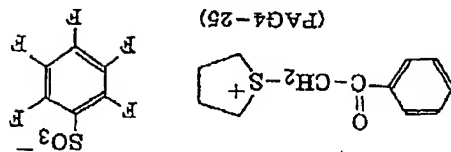
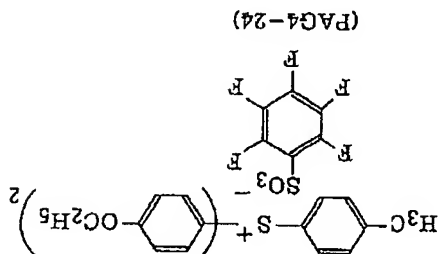
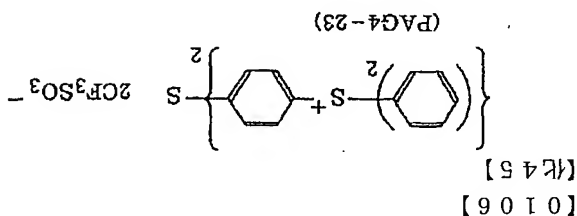
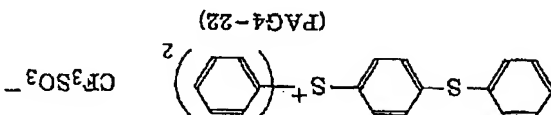
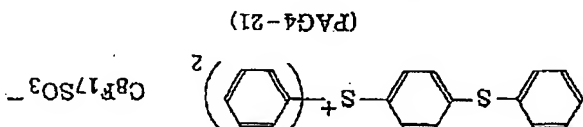
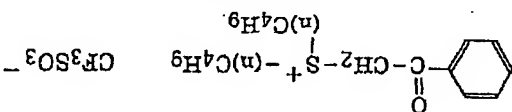
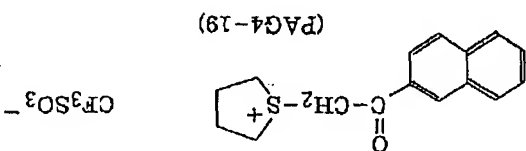
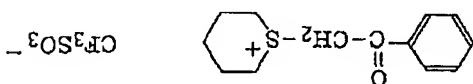
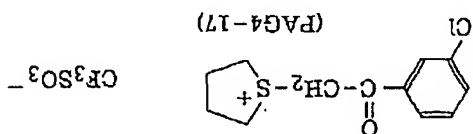
20



30

[0105]

[化44]



30 れる上記オニウム塩は公知であり、たとえばJ.W.Knapcz

yk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock e

tal., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethas et al., Bu

11. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester、

J. Ame. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al.,

J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,64

8号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記

載の方法により合成することができる。

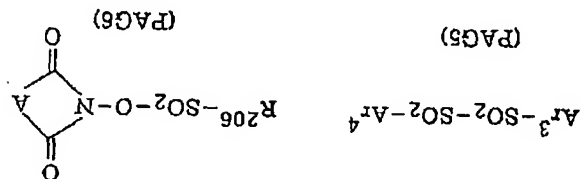
[0108] (3) 下記一般式 (PAG5) で表される

ジスルホニウム誘導体または一般式 (PAG6) で表される

40 イミノスルホネート誘導体。

[0109]

[化46]



[0110] 式中、Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もし

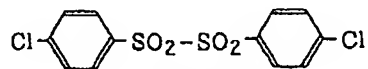
50 <は未置換のアリール基を示す。R²⁰⁶は置換もし<は

79

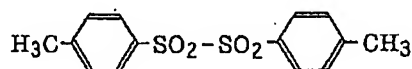
未置換のアルキル基、アリアル基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0111】

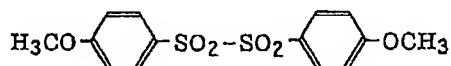
【化47】



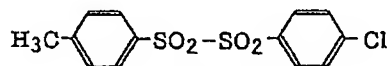
(PAG5-1)



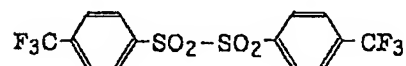
(PAG5-2)



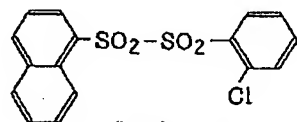
(PAG5-3)



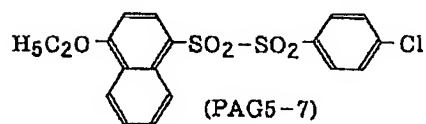
(PAG5-4)



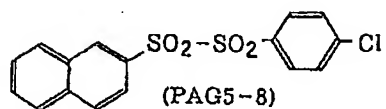
(PAG5-5)



(PAG5-6)



(PAG5-7)

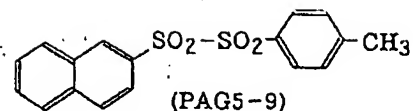


(PAG5-8)

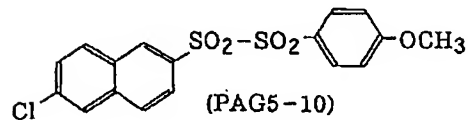
【0112】

【化48】

80

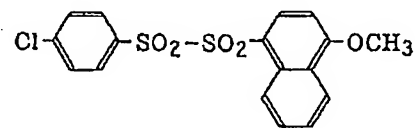


(PAG5-9)

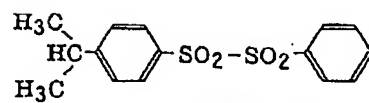


(PAG5-10)

10

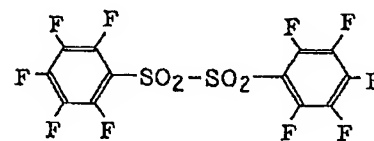


(PAG5-11)

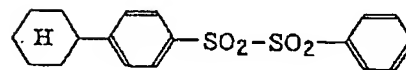


(PAG5-12)

20



(PAG5-13)



(PAG5-14)

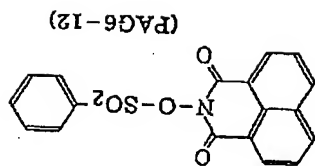
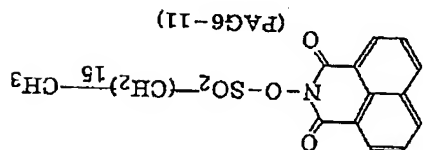
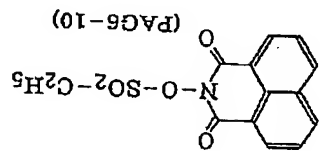
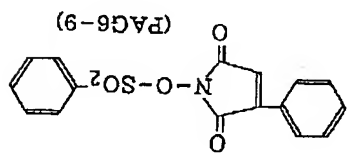
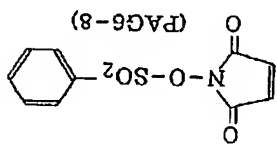
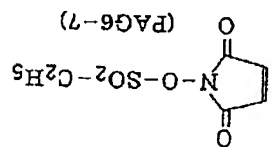
30

【0113】

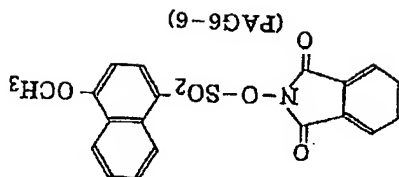
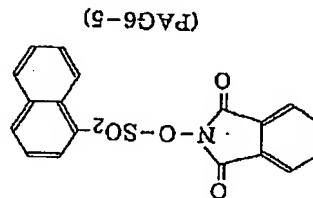
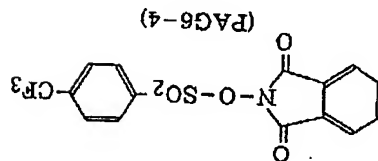
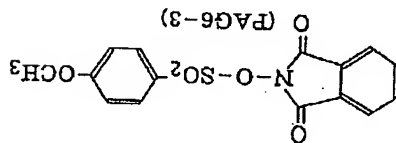
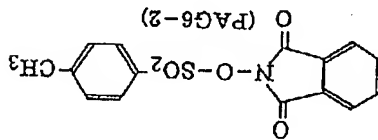
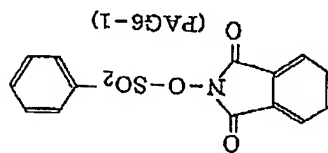
【化49】

40

82

[0115]
[451][0114]
[450]

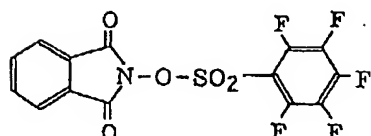
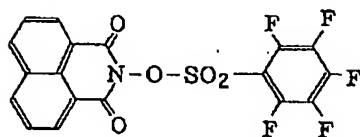
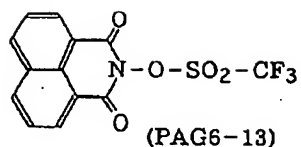
81



20

30

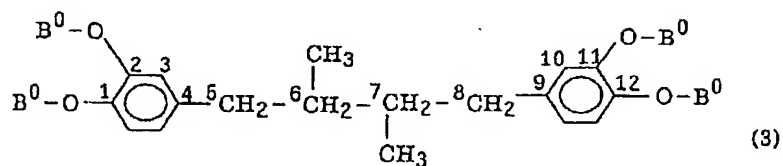
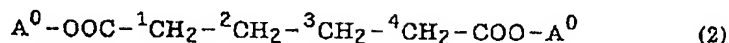
83



【0116】III. 本発明のフォトレジスト組成物に使用されるその他の成分

本発明の感光性組成物には必要に応じて、更に低分子酸分解性溶解阻止化合物、フェノール性化合物、有機塩素系化合物、染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0117】III-1. 低分子酸分解性溶解阻止化合物
本発明において、レジスト組成物中に低分子酸分解性溶*



酸分解性基: $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

【0119】また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、一つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、一つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は、3,000以下であり、好ましくは500~3,000、更に好ましくは1,000~2,500である。

【0120】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

84

*解阻止化合物を用いることが好ましい。本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。本発明において、好ましくは酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0118】

【化52】

基を含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-\text{COO}-\text{A}^0$ 基を示す。 R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但

260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリクロキシ化合物のフエノール性OH基の一部もしくは全部を上示した基、 $-R^0 - COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物が含まれる。

【0124】更に好まし^くは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-15885号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特開平4-25157号、特開平4-103215号、特開平4-104542号、特開平4-107885号、特開平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

7号、特願平4-25157号、特願平4-10321
5号、特願平4-104542号、特願平4-1078
85号、特願平4-107889号、同4-15219
5号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用い
たものが挙げられる。

【0125】より具体的には、一般式【1】～【XV
I】で表される化合物が挙げられる。

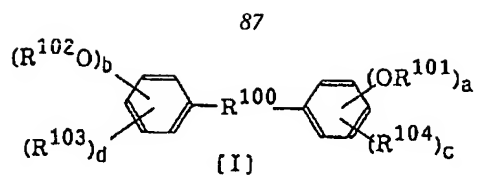
【0126】

【化53】

【0125】より具体的には、一般式〔I〕～〔XV〕で表される化合物が挙げられる。

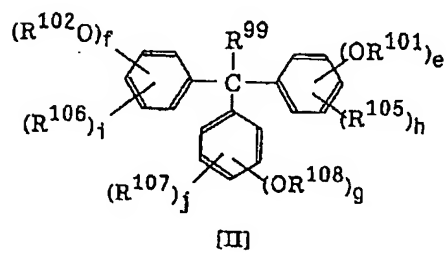
【0126】

【化53】

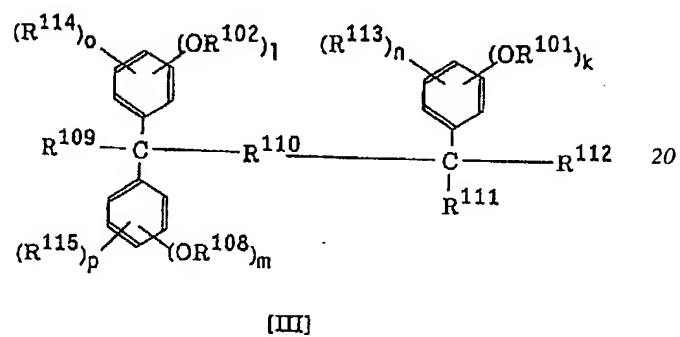


【0127】

【化54】

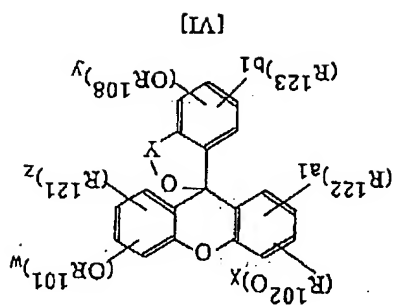
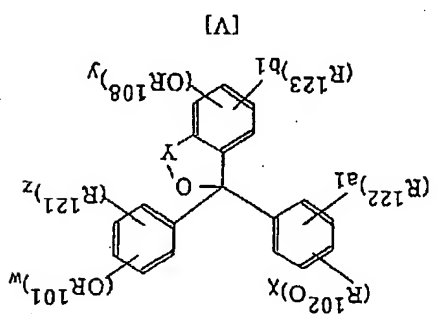
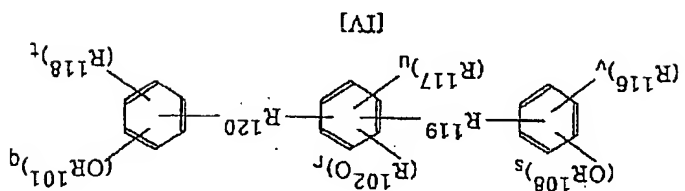


10



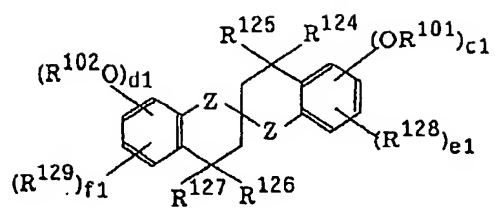
20

(46)

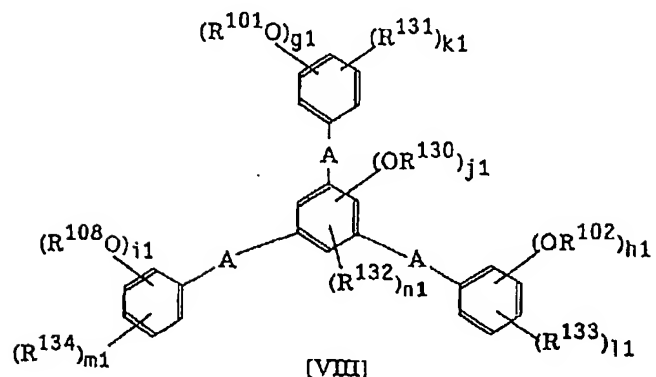


[0128]

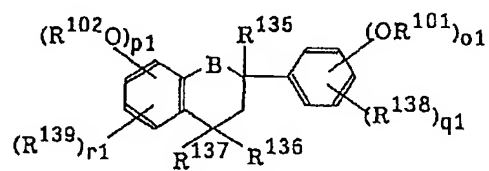
[K55]



[VII]



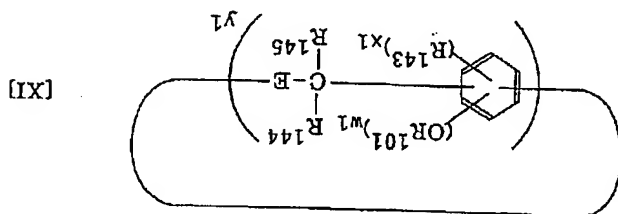
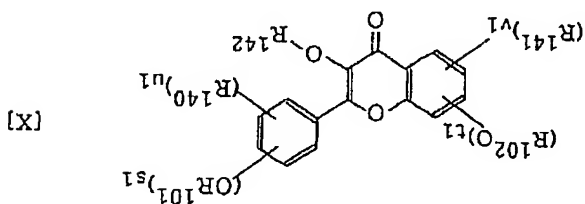
[VIII]



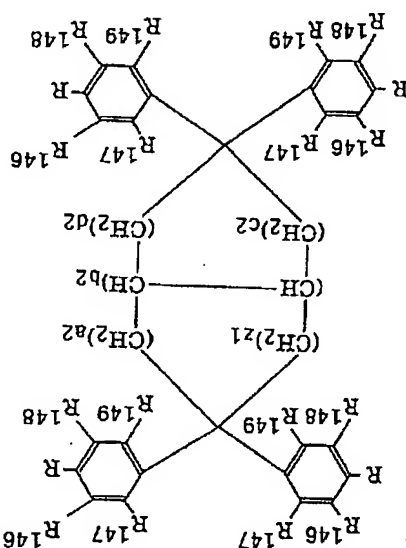
[IX]

【0 1 2 9】

【化 5 6】



[XII]

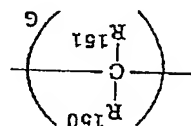


【0130】R¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰⁸、R¹³⁰：同一でも異なっても良く、水素原子、-R⁰-COO-C (R⁰¹) (R⁰²) (R⁰³) 又は-CO-O-C (R⁰¹) (R⁰²) (R⁰³)、但し、R⁰、R⁰¹、R⁰²及びR⁰³の定義は前記と同じである。

R¹⁰⁰：-CO-、-COO-、-NHCONH-、-NHCOO-、-O-、-S-、-SO-、-SO²-、-SO³-、もし<は

【0131】

【化57】



【0132】ここで、G=2~6 但し、G=2の時は R¹⁵⁰、R¹⁵¹のうち少なくとも一方はアルキル基、

R¹⁵⁰、R¹⁵¹：同一でも異なっても良く、水素原 50

【化58】

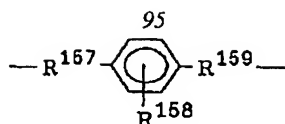
【0133】

R¹¹⁰：単結合、アルキル基、もし<は

ル基)

138 ~ R¹⁴¹ 及び R¹⁴³：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、もし<は-N(R¹⁵⁵) (R¹⁵⁶) (R¹⁵⁵、R¹⁵⁶：H、アルキル基、もし<はアリール基)

40 121 ~ R¹²³、R¹²⁸ ~ R¹²⁹、R¹³¹ ~ R¹³⁴、R⁹⁹、R¹⁰³ ~ R¹⁰⁷、R¹⁰⁹、R¹¹¹ ~ R¹¹⁸、アルキル基、R¹⁵³：水素原子、アルキル基、アリール基、もし<は R¹⁵²、R¹⁵⁴：アルキル基、は-R¹⁵⁴-OH、-CN、ハロゲン原子、-R¹⁵²-COOR¹⁵³、もし<は子、アルキル基、アルコキシ基、-OH、-COOH、



【0134】 R^{157} 、 R^{159} ：同一でも異なっても良く、単結合、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、もしくはカルボキシ基、

R^{158} ：水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、もしくはカルボキシ基、但し、水酸基が酸分解性基（例えば、 t -ブトキシカルボニルメチル基、テトラヒドロピラニル基、 1 -エトキシ- 1 -エチル基、 1 - t -ブトキシ- 1 -エチル基）で置き換ってもよい。

R^{119} 、 R^{120} ：同一でも異なっても良く、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において低級アルキル基とは炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基を指す、

$R^{124}\sim R^{127}$ ：同一でも異なっても良く、水素原子もしくはアルキル基、

$R^{135}\sim R^{137}$ ：同一でも異なっても良く、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロキシ基、

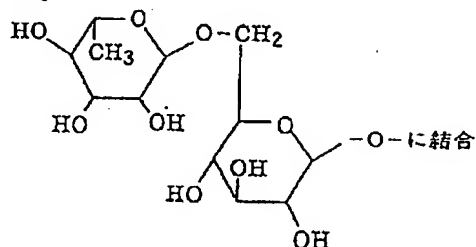
R^{142} ：水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})$

(R^{02}) (R^{03}) 又は $-CO-O-C(R^{01})$ (R^{02})

(R^{03}) 、もしくは

【0135】

【化59】



【0136】 R^{144} 、 R^{145} ：同一でも異なっても良

96

く、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、もしくはアリール基、

$R^{146}\sim R^{149}$ ：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、もしくはアリールオキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

Y ： $-CO-$ 、もしくは $-SO_2-$ 、

Z 、 B ：単結合、もしくは $-O-$ 、

A ：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメチレン基、もしくはハロアルキル基、

E ：単結合、もしくはオキシメチレン基、

$a\sim z$ 、 $a1\sim y1$ ：複数の時、 $()$ 内の基は同一または異なっているてもよい、

$a\sim q$ 、 s 、 t 、 v 、 $g1\sim i1$ 、 $k1\sim m1$ 、 $o1$ 、 $q1$ 、 $s1$ 、 $u1$ ：0もしくは1～5の整数、

20 r 、 u 、 w 、 x 、 y 、 z 、 $a1\sim f1$ 、 $p1$ 、 $r1$ 、 $t1$ 、 $v1\sim x1$ ：0もしくは1～4の整数、

$j1$ 、 $n1$ 、 $z1$ 、 $a2$ 、 $b2$ 、 $c2$ 、 $d2$ ：0もしくは1～3の整数、

$z1$ 、 $a2$ 、 $c2$ 、 $d2$ のうち少なくとも1つは1以上、

$y1$ ：3～8の整数、

$(a+b)$ 、 $(e+f+g)$ 、 $(k+l+m)$ 、 $(q+r+s)$ 、 $(w+x+y)$ 、 $(c1+d1)$ 、 $(g1+h1+i1+j1)$ 、 $(o1+p1)$ 、 $(s1+t1)\geq 2$ 、

$(j1+n1)\leq 3$ 、

$(r+u)$ 、 $(w+z)$ 、 $(x+a1)$ 、 $(y+b1)$ 、 $(c1+e1)$ 、 $(d1+f1)$ 、 $(p1+r1)$ 、 $(t1+v1)$ 、 $(x1+w1)\leq 4$

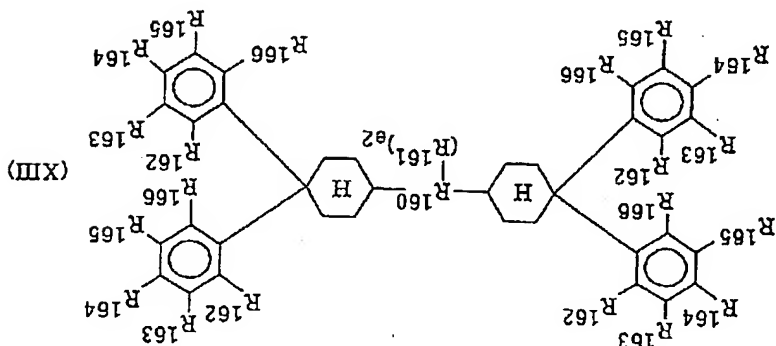
30、但し一般式[5]の場合は $(w+z)$ 、 $(x+a1)\leq 5$ 、

$(a+c)$ 、 $(b+d)$ 、 $(e+h)$ 、 $(f+i)$ 、 $(g+j)$ 、 $(k+n)$ 、 $(l+o)$ 、 $(m+p)$ 、 $(q+t)$ 、 $(s+v)$ 、 $(g1+k1)$ 、 $(h1+l1)$ 、 $(i1+m1)$ 、 $(o1+q1)$ 、 $(s1+u1)\leq 5$ 、

を表す。

【0137】

【化60】



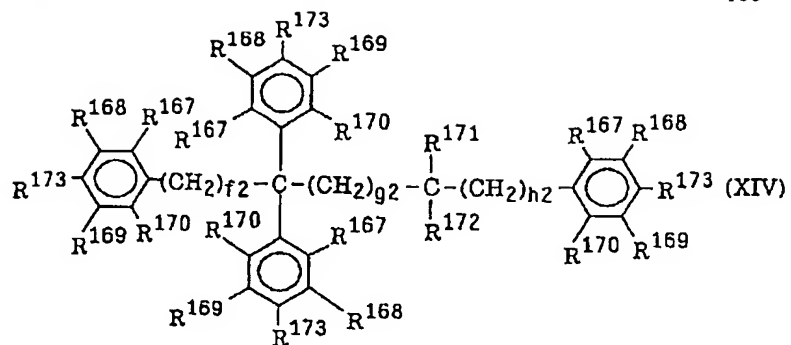
R₁₆₀ : 有機基、単結合、-S-、-SO-もしくは-SO₂-
R₁₆₁ : 水素原子、一面の有機基もしくは

R₁₆₂~R₁₆₆ : 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキル基、-O-R⁰-COO-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)もしくは-O-CO-O-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)は、少なくとも2つは-O-R⁰-COO-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)もしくは-O-CO-O-C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³)である、X、各々もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

X : 2価の有機基、
e2 : 0もしくは1、を表わす。

[化61]

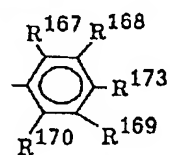
[0138]



ここで、

$R^{167} \sim R^{170}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

R^{171}, R^{172} : 水素原子、アルキル基もしくは



R^{173} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

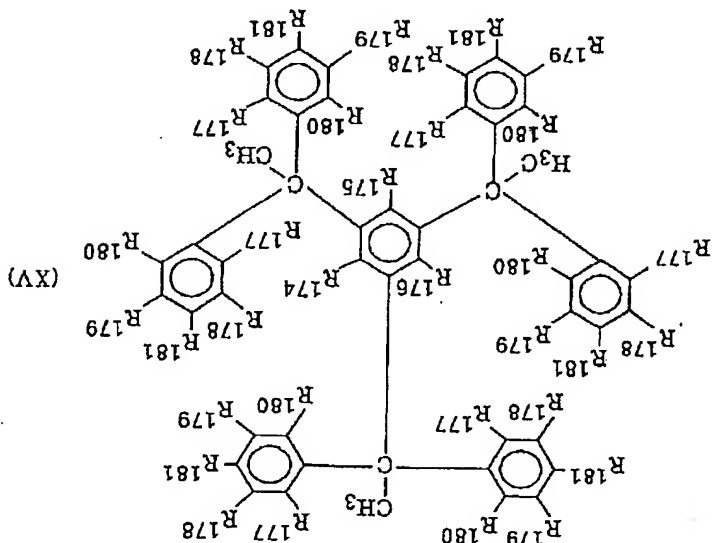
$f2, h2$: 0もしくは1、

$g2$: 0もしくは1~4の整数、

を表す。

【0139】

【化62】



ここで、

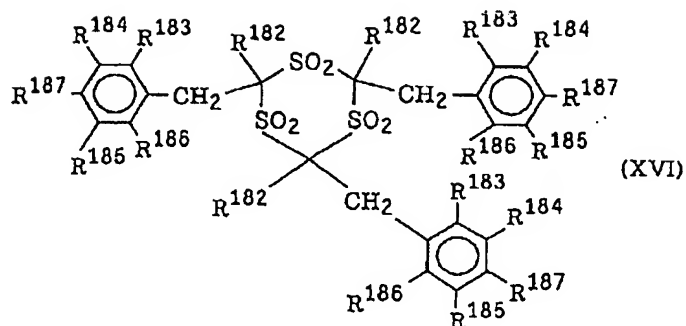
$R_{174} \sim R_{180}$: 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アロキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アロキシシロキシ基、アシル基、アラキル基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アラルキルオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、
 R_{181} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、
 を表す。

[化63]

[0140]

103

104



ここで、

R^{182} : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなくとも良い、

$R^{183} \sim R^{186}$: 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

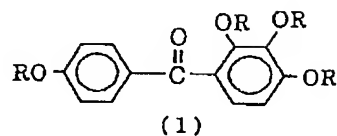
R^{187} : 少なくとも2つは $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基もしくは、 $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 基であり、その他は水酸基である、

を表す。

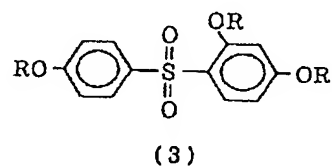
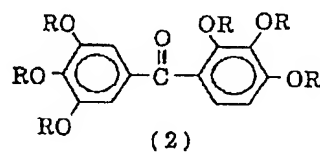
【0141】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

【0142】

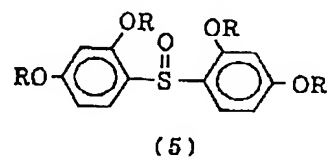
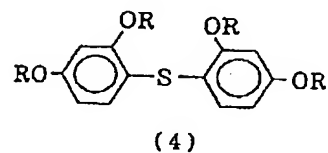
【化64】



30

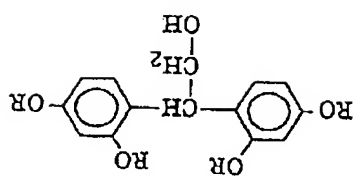
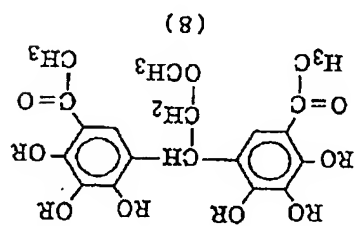
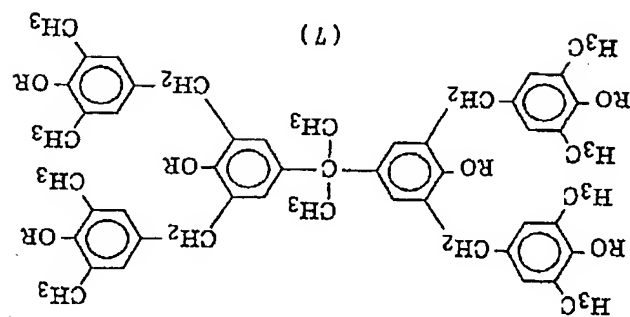
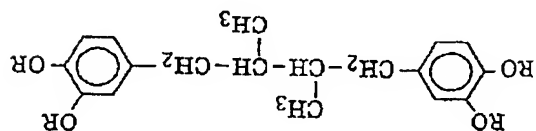


40



50

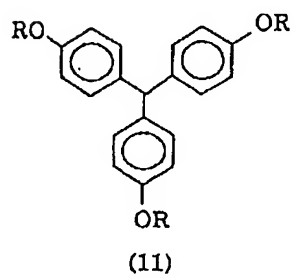
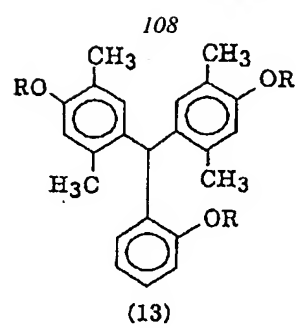
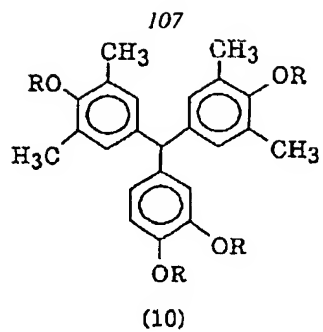
[0143]



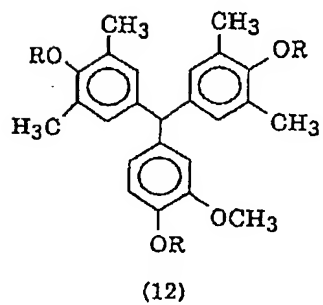
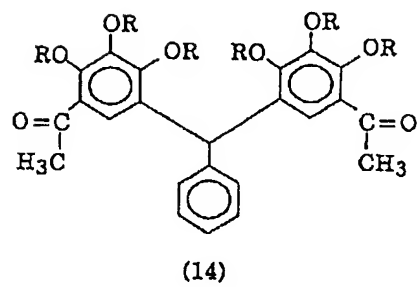
[0144]
[466]

(55)

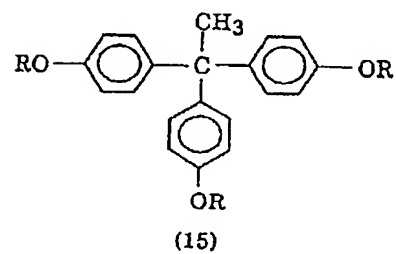
特開平 1 1 - 3 8 6 2 3



10



20

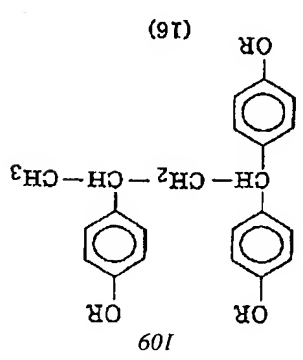
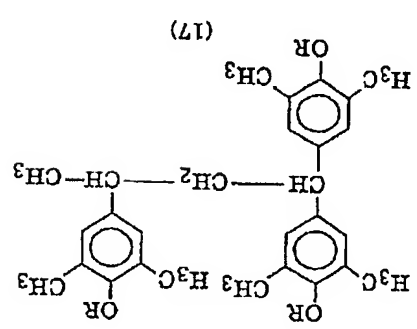
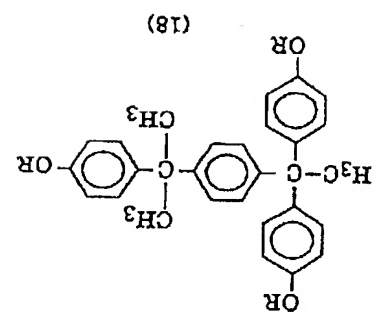


【0 1 4 5】
【化 6 7】

【0 1 4 6】
【化 6 8】

30

[0147]
[469]



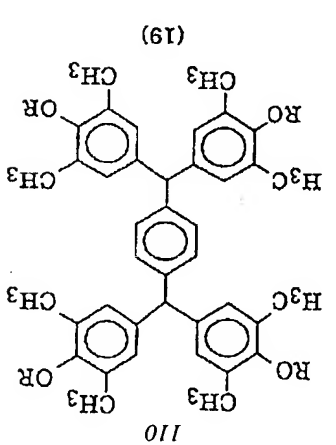
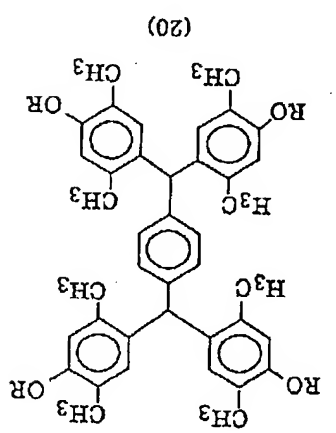
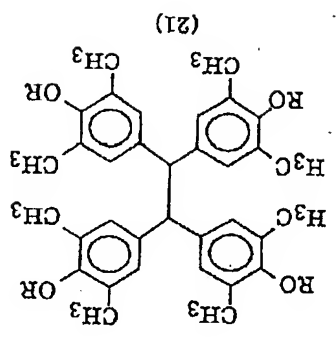
30

20

10

(56)

[0148]
[470]

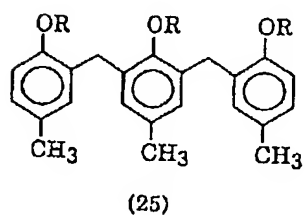
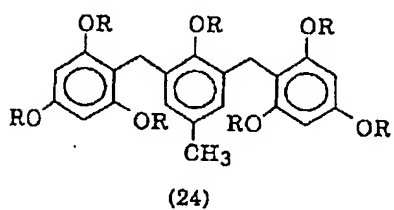
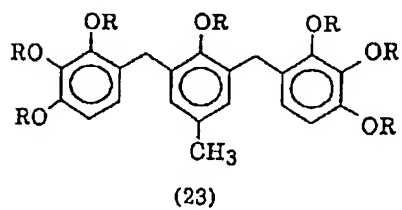
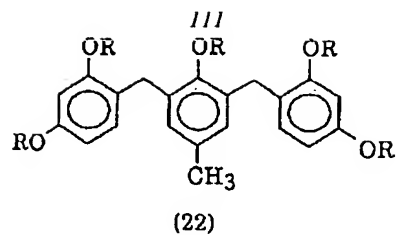


110

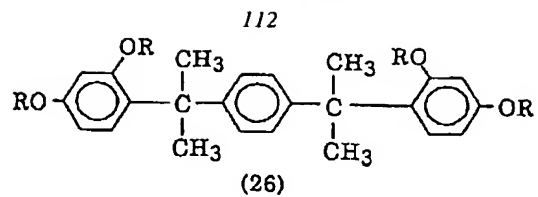
特開平 11-38623

(57)

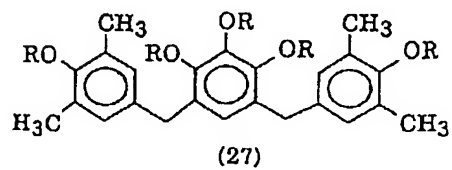
特開平 11-38623



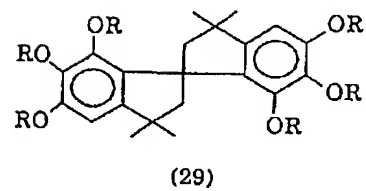
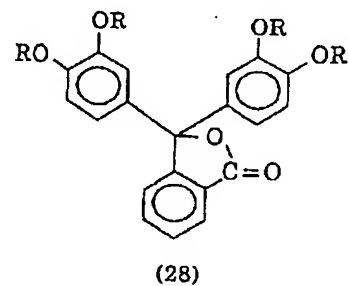
【0149】
【化71】



10

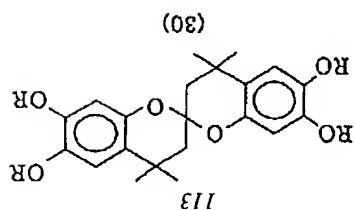
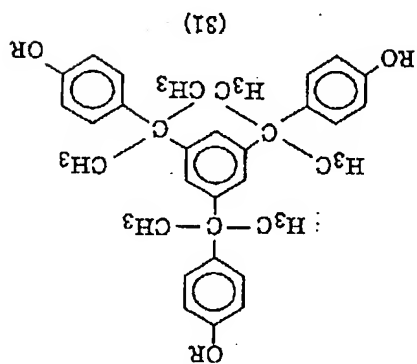
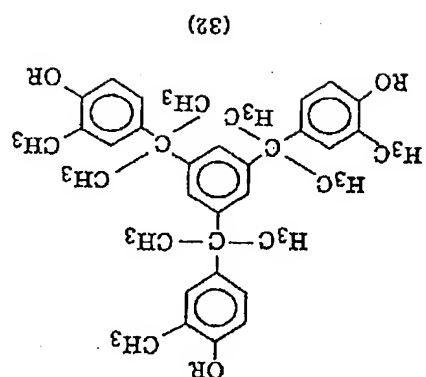


20



【0150】
30 【化72】

[0151]
[R73]



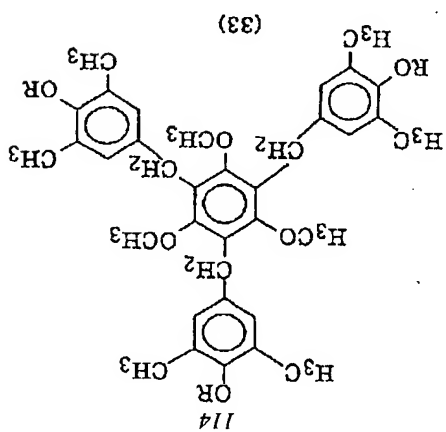
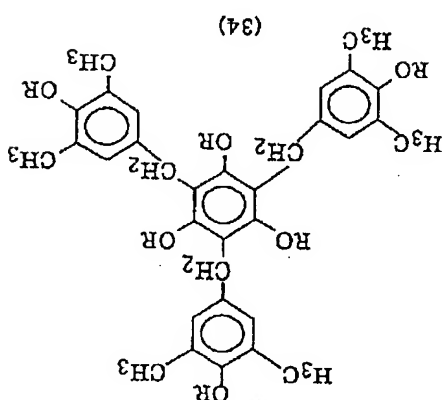
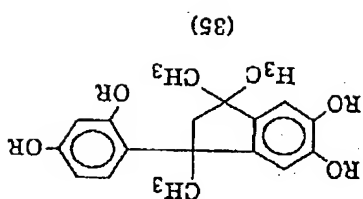
30

20

10

(58)

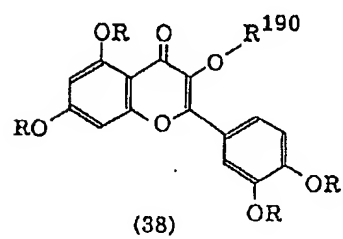
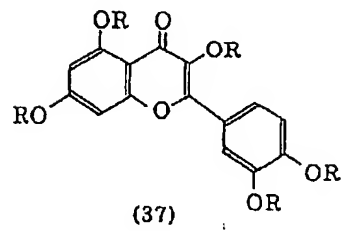
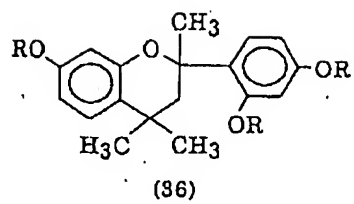
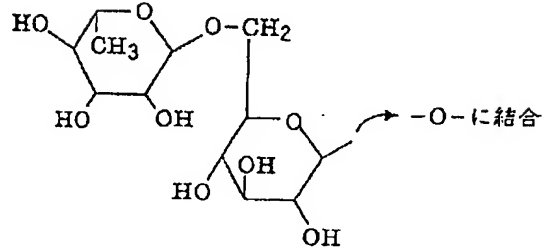
[0152]
[R74]



特開平11-38623

115

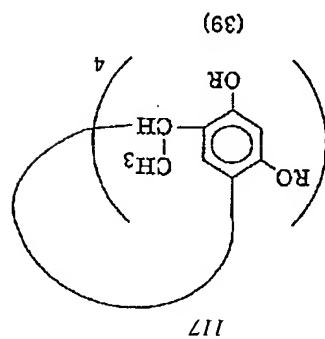
116

但し、 R^{190} ;

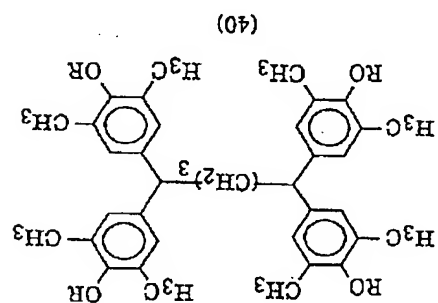
【0153】

【化75】

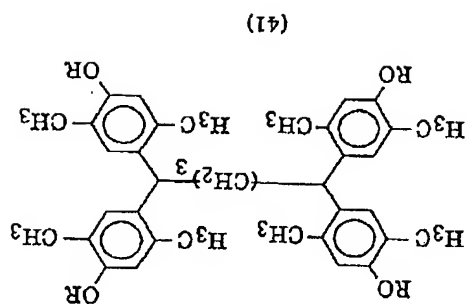
(60)



10



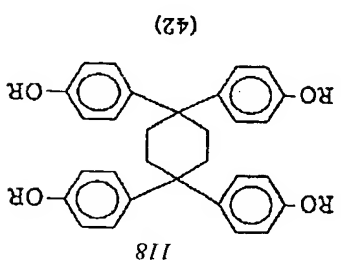
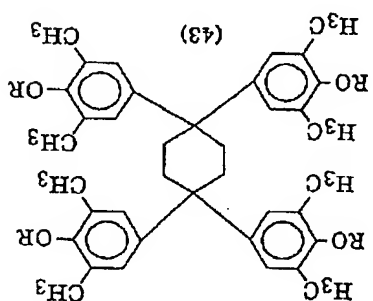
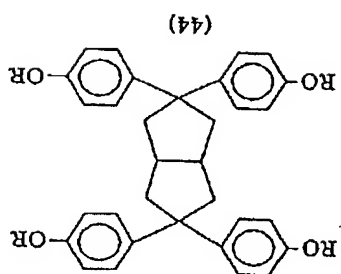
20

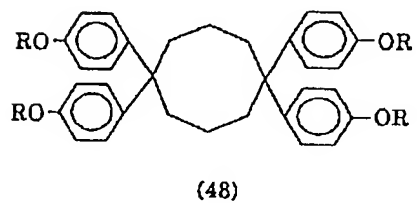
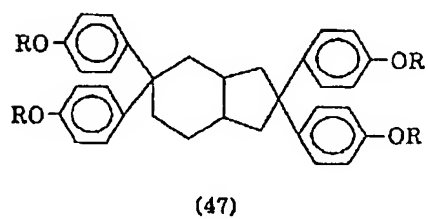
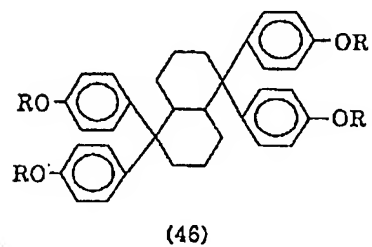
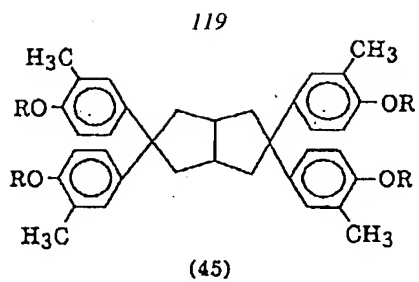


[0154]
[化76]

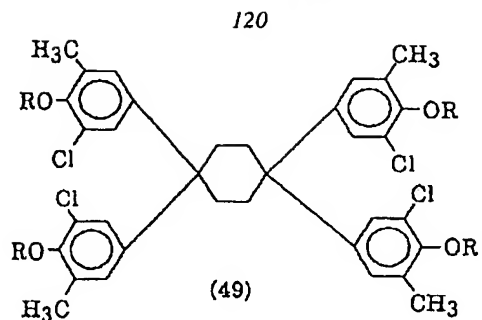
30

[0155]
[化77]

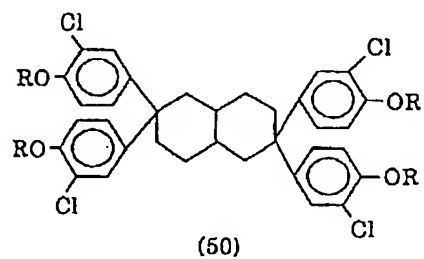




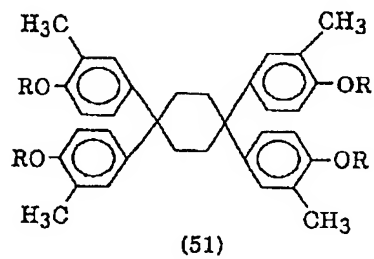
[0156]
[化78]



10



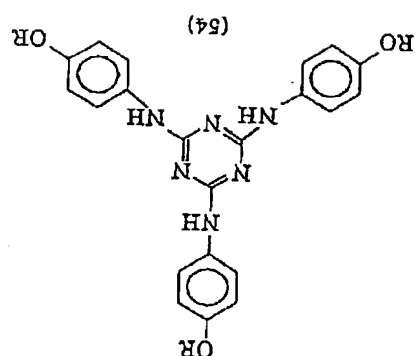
20



[0157]
[化79]

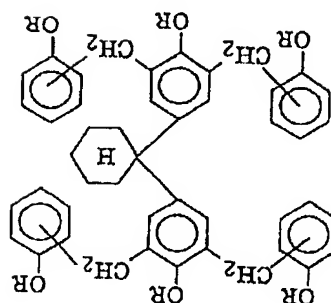
30

[0158]
[480]



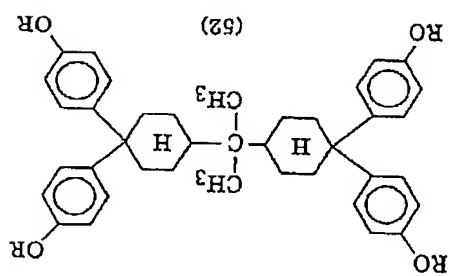
30

(53)



20

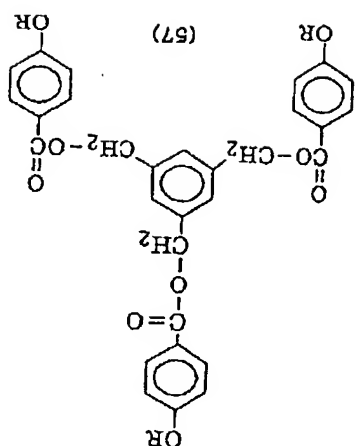
10



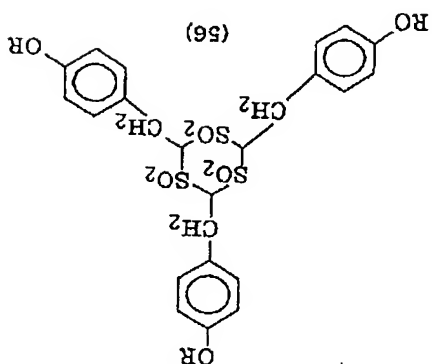
121

(62)

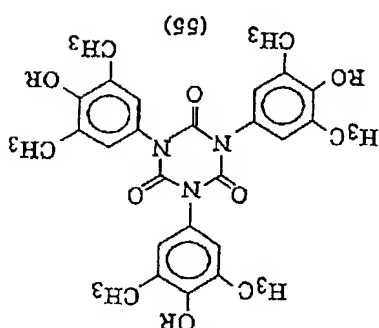
[0159]
[481]



(57)



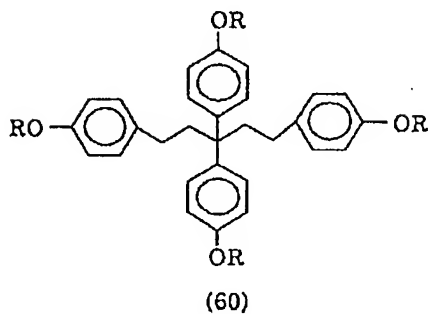
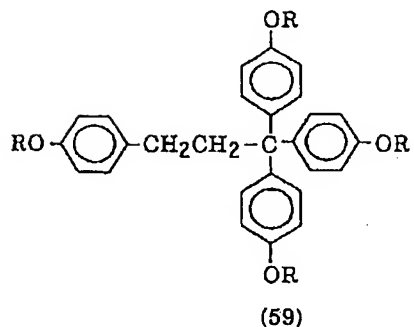
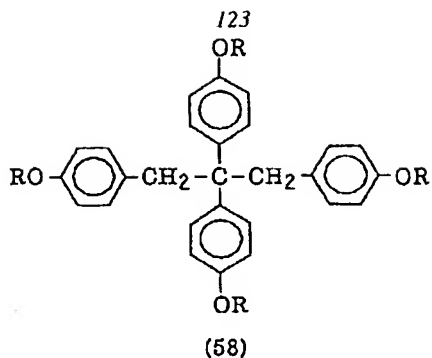
(56)



(55)

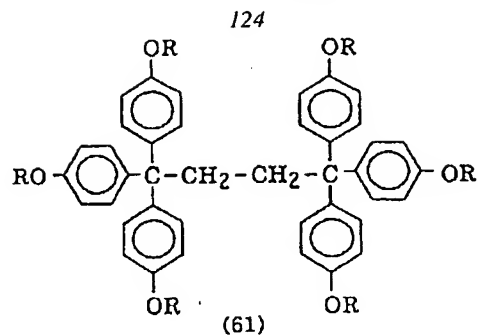
122

特開平 11-38623

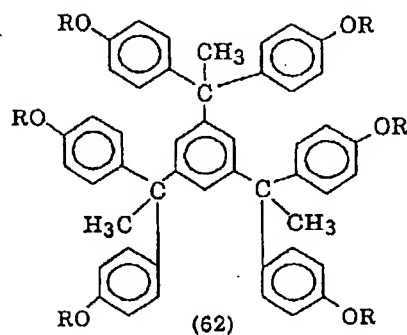


【0160】

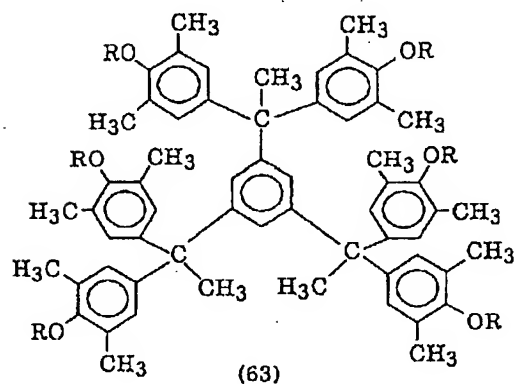
【化82】



10



20



30

【0161】化合物(1)～(63)中のRは、水素原子、

【0162】

【化83】

$-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$ 、
 $-\text{COO}-\text{C}_4\text{H}_9^t$ もしくは

40



【0163】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくても良い。

【0164】本発明において、上記溶解阻止化合物の添加量は、酸発生化合物、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせる場合、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3～50重量%であり、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～35重量%の範囲である。

50 【0165】III-2. フェノール性化合物

03、オパールピンク#312、オパールグリーンBG、オパールブルーBOS、オパールブルー#603、オパールブラックBY、オパールブラックBS、オパールブラックT-505（以上オリエント化学工業株式会社製）、クリスタルバリエット（C142555）、メチルバリエット（C142535）、ローダミンB（C145170）B）、マウカイトグリーン（C142000）、メチルブルー（C152015）等を挙げる事ができる。【0170】さらに、下記に挙げるような分光増感剤を添加し、使用する光酸発生剤が吸収を持たない遠紫外より長波長領域に増感させることで、本発明の感光性組成物を！またはB線に感度を持たせることができる。好適な分光増感剤としては、具体的にパペンジオン、

本発明で使用できるフエノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフエノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフエノール性酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ナチチュートの改良効果が失われる。また、フエノール性酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ナチチュートが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となつて好ましくない。

【0166】このフエノール化合物の好ましい添加量は全樹脂量に対して0〜50重量%であり、更に好ましくは0〜30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0167】このような分子量1000以下のフエノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米國特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フエノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0168】レシルシン、フロロシルシン、2, 3, 4
れらに限定されるものではない。

【10168】
 ーリヒロキシベンゾエノ、2, 3, 4, 4'-
 フトリヒロキシベンゾエノ、2, 3, 4, 3',
 4', 5'-ヘキサヒロキシベンゾエノ、アセト
 シーロガロール縮合樹脂、フロロアルコシ、2,
 4, 2', 4'-エジエニルチトロール、4, 4'-チ
 フェス(1, 3-ジヒロキシ)ベンゼン、2, 2',
 4, 4'-チトラヒロキシジエニルエーテル、2,

キシク、2、2'、4、4' - テトラクロキシジエ
ニルアルデヒド、トリス (4 - エクロキシエニル) ヌ
タシ、1、1 - エス (4 - エクロキシエニル) シクロ
ハキシ、4、4 - (α - メチルベンジリチン) エス
エノール、α、α'、α'' - トリス (4 - エクロキシ
エニル) - 1, 3, 5 - トリイソプロピルベンゼン、

1-エチル-4-イソプロピルベンゼン, 1, 2, 2-トリス (ヒドロキシエニル) プロパン, 1, 1, 2-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシエニル) プロパン, 2, 2, 5, 5-テトラキス (4-ヒドロキシエニル) ヘキサン, 1, 2-テトラキス (4-ヒドロキシエニル) エタン, 1, 1, 3-トリス (ヒドロキシエニル) プロパン, バス [a, a, a', a'-テトラキス (4-ヒドロキシエニル)]-キシルン等を合成することが出来る。

【0169】111-3. 染料
好適な染料としては油性染料及び塩基性染料がある。具
体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#1

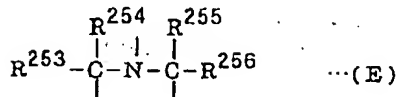
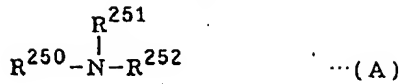
響を確実に除去して、定在波を無くす効果を発現する。

【0171】11-4. 有機塩基性化合物

本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)の構造を挙げることが出来る。

【0172】
【484】

127



【0173】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数 1～6 個のアルキル基、炭素数 1～6 個のアミノアルキル基、炭素数 1～6 個のヒドロキシアルキル基又は炭素数 6～20 個の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{254} と R^{255} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} 及び R^{256} は、同一でも異なってもよく、炭素数 1～6 個のアルキル基を表す。

【0174】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を 2 個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0175】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0176】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4, 5-ジフェニルイミダゾール、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

128

ル、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0177】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは 2 種以上一緒に用いられる。光酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、

$$(\text{光酸発生剤}) / (\text{有機塩基性化合物}) (\text{モル比}) = 2.5 \sim 30.0$$

である。該モル比が 2.5 未満では低感度となり、解像力が低下し、また、30.0 を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの細りが大きくなり、解像力も低下する。(光酸発生剤) / (有機塩基性化合物) (モル比) は、好ましくは 3.0～25.0、更に好ましくは 5.0～20.0 である。

III-5. 溶剤類

本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0178】III-6. 界面活性剤類

上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的に

ルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、チトラメチルアミン、チトラエチルアミン、チトラエチルアミン、チトラエチルアミン等の第四級アミン、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することが出来る。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0181】これらの現像液の中で好ましくは第四アミン、チトラメチルアミン、チトラエチルアミン、チトラエチルアミン、チトラエチルアミン等の第四級アミン、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することが出来る。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【美施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

1. 構成素材の合成例
(1) 光酸発生剤

〔光酸発生剤の合成例-1（化合物（1-3））〕トリフェニルメチルホルニウムC1塩の45%水溶液19.9g（0.030モル）をイオン交換水200mlに溶解した。この溶液にハーP型（分岐型）ポリシルベゼンスルホン酸Na塩10.5g（0.030モル）のイオン交換水400ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカン卜にて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた粘調固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに攪拌下投入して再晶析させた。析出物を真空中、50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体15.5gを得た。NMR測定によつて、この固体が本発明の化合物（1-3）であることを

【0183】 光酸発生剤の合成例ー2（化合物（1ー10））[合成例1のドデシルベンゼンサルホルム酸Na塩10.5g（0.030モル）の代わりに分岐型オクチルオキシペンゼンサルホルム酸Na塩9.3g（0.030モル）を用い、その他は合成例1と同様にしてガラス状固体13.2gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物（1ー10）であることを確認し

[0184] 光酸発生剤の合成例-3 (化合物 1-34)] 合成例1のドデシルベンゼンサルホン酸Na塩10.5g (0.030モル) の代わりにジブチルチン酸Na塩の40%水溶液25.7g (0.030モル) を用い、その他は合成例1と同様にしてガウヌ状固体14.8gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物 (1-34) であることを確認した。

【0185】 光酸発生剤の合成例-4 (化合物 (11-3)) [ジフェニルエーテルニウム塩 9.5g (0.030モル) をイオン交換水 200 ml に溶解し

[illegible]

等のノニオノ系界面活性剤、エフトツツエフ301、E
F303、EF352(新秋田化成(株)製)、メガフ
ツクF171、F173(大日本イソキ(株)
製)、フロラーFC430、FC431(住友スリー
エム(株)製)、アサヒガーFAG710、サーフロン
S-382、SC101、SC102、SC103、S
C104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)
等のツ素系界面活性剤、オルガノシリキサンポリマー
KP341(信越化学工業(株)製)やアクリル酸系も
しくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローN0.7
5、N0.95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙
げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本
発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2
重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの
界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつか
の組み合わせて添加することもできる。

【0179】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン／酸化シリコン）皮覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に必要により反射防止膜の塗布液をスピンコート法等の適当な塗布方法によつて塗布した後ベークして反射防止膜材料用組成物を硬化させ反射防止膜を作成する。その後、フオトリソグラフィ組成物を塗布し、次に所定のマスクを通して、露光し、現像、リソ、乾燥することにより良好なレジスト塗設物を得ることができ、必要に応じて露光後加熱（PEB：Post Exposure e Bake）を行う。

【0180】本発明のホジ型オトリシス組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアルコール、プロピルアルコール等の第一アルコール、シエチルアルコール、ジノアルミニウムの第二アルコール類、トリエチル

た。この溶液にハード型（分岐型）ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩10.5g（0.030モル）のイオン交換水400ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた粘調固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに攪拌下投入して再晶析させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、ガラス状固体14.5gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物（II-3）であることを確認した。

【0186】〔光酸発生剤の合成例-5（化合物（II-31））〕合成例4のドデシルベンゼンスルホン酸Na塩10.5g（0.030モル）の代わりに分岐型オクチルオキシナフタレンスルホン酸Na塩12.3g（0.030モル）を用い、その他は合成例4と同様にしてガラス状固体16.2gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物（II-31）であることを確認した。

【0187】〔光酸発生剤の合成例-6（化合物（II-41））〕4,4'-ビス（*t*-ブチルフェニル）ヨードニウムCl塩12.9g（0.030モル）をイオン交換水400mlに溶解した。この溶液に9,10-*n*-ジブトキシ-2-アントラセンスルホン酸Na塩12.7g（0.030モル）のイオン交換水400ml溶液を、室温にて攪拌下添加した。析出した粘調固体をデカントにて分離し、イオン交換水1Lにて水洗した。得られた固体をアセトン100mlに溶解し、イオン交換水500mlに攪拌下投入して再晶析させた。析出物を真空下、50℃にて乾燥した結果、粉体21.7gを得た。NMR測定により、この固体が本発明の化合物（II-41）であることを確認した。以下同様にして、本発明のスルホニウム、ヨードニウム化合物を合成した。

【0188】（2）前記①アセタール基、②アルコキシカルボニル（メチル）オキシ基の2種の酸分解性基を含む樹脂-A

〔樹脂Aの合成例-1（P-1）〕

（a）ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）26.5gに2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸メチル）を添加してイソプロパノール中、窒素気流下、80℃で8時間重合反応させた。反応液を冷却後メタノール溶液1700ml中に注入して晶析させ、析出物を濾取し、メタノール洗浄、減圧乾燥して白色粉末のポリ（*p*-*tert*-ブトキシスチレン）23.4gを得た（重量分子量23,000）。

【0189】（b）このポリ（*p*-*tert*-ブトキシスチレン）35.3gをイソプロパノールに懸濁させ、濃塩酸50mlを注入して攪拌還流4時間行った。反応液を冷却後、水300ml中に注入して晶析させ、析出物を濾取し、水洗し、減圧乾燥して白色粉末のポリ

（*p*-ヒドロキシスチレン）22.1gを得た。

（c）ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）16.2gとモノクロル酢酸*tert*-ブチル3.0g及び無水炭酸カリウム2.8gをアセトン200mlに懸濁させ、攪拌還流を2時間行ったのち、反応液を冷却し、不溶解物を濾別し、ろ液を水3000ml中に注入して晶析させ、析出物を濾取し、水洗し、減圧乾燥して白色粉末のポリ（*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-ビニルフェノキシ酢酸*tert*-ブチル）15.8gを得た。ポリマー中の*p*-ヒドロキシスチレン単位と*p*-ビニルフェノキシ酢酸*tert*-ブチル単位の構成比はHNMR測定から約9:1であった。

【0190】（d）ポリ（*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-ビニルフェノキシ酢酸*tert*-ブチル）13.2g、イソブチルビニルエーテル2.5gと2,2'-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン1.08gを1,4-ジオキサン150mlに溶解して、これに触媒量の*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウムを添加して室温で24時間攪拌反応させた。反応後、水5000ml中に注入して晶析させ、析出物を濾取し、水洗し、減圧乾燥して部分架橋構造を有するポリ（*p*-1-イソブトキシエトキシスチレン/*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-ビニルフェノキシ酢酸*tert*-ブチル）の白色粉末11.5gを得た。ポリマー中のイソブトキシエトキシスチレン単位と*p*-ヒドロキシスチレン単位及び*p*-ビニルフェノキシ酢酸*tert*-ブチル単位の構成比はHNMR測定から約22:68:10であった。また、重量平均分子量（GPC法、ポリスチレン標準）は53,000であった。

【0191】〔樹脂Aの合成例-2（P-2）〕

（a）上記合成例-1（c）で得たポリ（*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-ビニルフェノキシ酢酸*tert*-ブチル）13.2g、イソブチルビニルエーテル3.0gを1,4-ジオキサン150mlに溶解して、これに触媒量の*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウムを添加して室温で24時間攪拌反応させた。反応後、水5000ml中に注入して晶析させ、析出物を濾取し、水洗し、減圧乾燥してポリ（*p*-1-イソブトキシエトキシスチレン/*p*-ヒドロキシスチレン/*p*-ビニルフェノキシ酢酸*tert*-ブチル）の白色粉末10.8gを得た。ポリマー中のイソブトキシエトキシスチレン単位と*p*-ヒドロキシスチレン単位及び*p*-ビニルフェノキシ酢酸*tert*-ブチル単位の構成比はHNMR測定から約24:66:10であった。また、重量平均分子量（GPC法、ポリスチレン標準）は25,000であった。

【0192】〔樹脂Aの合成例-3（P-5）〕

（a）前記合成例-1（b）で得たポリ（*p*-ヒドロキシスチレン）16.2gを酢酸エチル60mlに溶解し、2炭酸ジ-*tert*-ブチル3.3g及び無水炭酸カリウム2.5gを添加して室温で2.5時間反応させ

【0198】

【表 1】

試験試料の内容

試料	樹脂	光酸発生剤	溶剤	備考
1	(合成例3, P-5)	化合物 1-10 (合成例-3)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	本発明 (架橋型) ①/(①+②)=0.82
2	(合成例1, P-1)	化合物 11-3 (合成例-1)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	本発明 (架橋型) ①/(①+②)=0.68
3	(合成例5, P-7)	化合物 11-31 (合成例-5)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	本発明 (架橋型) ①/(①+②)=0.76
4	(合成例4, P-6)	化合物 1-10 (合成例-3)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	本発明 (非架橋) ①/(①+②)=0.83
5	(合成例2, P-2)	化合物 11-3 (合成例-2)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	本発明 (非架橋) ①/(①+②)=0.70
6	(合成例7, P-1)	化合物 11-3 (合成例-2)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	本発明 (非架橋) ①/(①+②)=0.45
7	(合成例3, P-5)	化合物 (C)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	比較例
8	(合成例1, P-1)	化合物 (D)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	比較例
9	(合成例5, P-7)	化合物 (E)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	比較例
10	(合成例4, P-6)	化合物 (C)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	比較例
11	(合成例2, P-2)	化合物 (D)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	比較例
12	(合成例7, P-1)	化合物 (D)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	比較例
13	EES/HS/S	化合物 (C)	プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	比較例

【0199】表1において使用した材料或いは略号は下記の内容を表す。

<樹脂> () 内はモル比

EES/HS/S p-(1-エトキシエトキシスチレン)/p-ヒドロキシスチレン/スチ
(比較例) レン共重合体 (32/60/8)(重量平均分子量 20,000、非架橋型、特開平8-123032の製造例
2に記載の方法により合成)

【0200】<比較用光酸発生剤>

(C) ビス (シクロヘキシルスルフォニル) ジアゾメ
タン及びトリフェニルスルフォニウム・トリフルオロメタ
ンスルフォネート(D) ビス (1-メチルエチルスルフォニル) ジアゾメ
タン及び2、3、4-トリス (2、5-ジクロロベンゼ
ンスルフォニルオキシ) アセトフェノン(E) ビス (1、1-ジメチルエチルスルフォニル) ジ
アゾメタン及び2、3、4-トリス (2、5-ジクロロ
ベンゼンスルフォニルオキシ) アセトフェノン以上 (C)、(D)、(E) は、特許公開公報平8-1230
32の実施例に記載の化合物である。

【0201】(3) フォトレジストパターンの評価

得られたシリコンウエハー上のレジストパターンを走査
型電子顕微鏡で観察してパターンプロファイルの評価を
行った。本発明の重点目標である孤立パターンのフォー
カス許容性 (ラチチュード) とラインアンドスペースパ
ターンの疎密依存性のそれぞれを次に述べる尺度で評価
をして、その評価結果を下記表2に示す。【0202】a. 孤立パターンのフォーカス余裕度の評
価方法0.30μm線幅の孤立ラインにおいて0.25ミクロ
ン±10%を許容する焦点の余裕を求め、これをA~E
の5段階評価で示した。

b. 疎密依存性の評価方法

線幅0.30μmのラインアンドスペースパターン (密

バターン)と孤立ラインバターン(疎バターン)において
*価で示した。
【0203】
【表2】

試験結果

試験結果
* 30ミクロン±10%を許容する焦点余

度で重なり範囲を求め、その広さをA～Eの5段階評

試験	樹脂	光酸発生剤	7+カ 余裕度	疎密依存性
1	(合成例3, P-5)	化合物 1-10 (合成例-3)	A	A
2	(合成例1, P-1)	化合物 11-3 (合成例-1)	A	A
3	(合成例5, P-7)	化合物 11-31 (合成例-5)	A	A
4	(合成例4, P-6)	化合物 1-10 (合成例-3)	B	B
5	(合成例2, P-2)	化合物 11-3 (合成例-2)	B	B
6	(合成例7, P-1)	化合物 11-3 (合成例-2)	B	B
7	(合成例3, P-5)	化合物 (C)	C	C
8	(合成例1, P-1)	化合物 (D)	C	C
9	(合成例5, P-7)	化合物 (E)	C	C
10	(合成例4, P-6)	化合物 (C)	C	C
11	(合成例2, P-2)	化合物 (D)	C	D
12	(合成例7, P-1)	化合物 (D)	C	D
13	BES/HS/S	化合物 (C)	D	D

【0204】 評価結果の説明 表2の結果は、本発明の構成を持つ樹脂は、本発明の構成を持つ樹脂以外の光酸発生剤を用いた比較試験よりも優れたフオーカス余裕度と疎密依存性を示しており、本発明に示した2種の酸分解性基で保護された樹脂(A)と光酸発生剤を組み合わせた組成のフオトリストの効果が優れていることを示している。また、本発明の試験の中では、試験1、2、3がとくに優れた結果を示しており、架橋構造を持っていること及び①アセタール基によって部分保護された部分と②アルコキシカルボニル(メチル)オキシ基で保護された部分の和に対する①アセタール基によって部分保護された部分の比が0.5をこえていることが共に本発明の効果を高めていることを示している。比較試験7の結果は、本発明の樹脂は樹脂及び光酸発生剤の両面における

40

改良の相互作用によることを示している。
【0205】
【発明の効果】 ①アセタール基及び②アルコキシカルボニル(メチル)オキシ基で保護された繰り返し構造単位を含む樹脂と、特定構造のトリフエニルホルホニウム塩又はジフエニルホルホニウム塩型光酸発生剤とを組み合わせてなる本発明のフオトリスト組成物は、優れたパターンニング特性を有し、とりわけフオーカス余裕度とパターンニング疎密依存性を向上させる。また、①アセタール基と②アルコキシカルボニル(メチル)オキシ基の和に対する①アセタール基の比率を0.5乃至0.95に調節したときと、樹脂の中に架橋構造を取り入れたとき及びその両方を取り入れた場合に本発明の効果は特に大きい。



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11038623 A

(43) Date of publication of application: 12 . 02 . 99

(51) Int. Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

// C08L 25/18

(21) Application number: 09190132

(22) Date of filing: 15 . 07 . 97

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(72) Inventor: UENISHI KAZUYA
AOSO TOSHIAKI
SAKAGUCHI SHINJI(54) POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION AND
PATTERN FORMING METHOD BY USING THE
SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To permit reduction of density dependence and expansion of focus allowance by combining a specified resin with a specified acid photogenerator.

SOLUTION: This resin has repeating structural units protected with acetal groups and those protected with a alkoxycarbonyloxy- or alkoxycarbonylmethoxy groups and both of the units decomposed by action of the acid and raised in solubility in an alkaline developing solution, and this photoresist composition contains this resin and the acid photogenerator represented by one of formula I and II in which each of R_1 - R_5 is an H or halogen atom or an alkyl, cycloalkyl, alkoxy, hydroxy, or -S- R_6 group; R_6 is an alkyl or aryl group; and X^- is a benzenesulfonic acid or naphthalenesulfonic acid or anthra-cenesulfonic acid.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

